



TITLE:

# セメント改良土からの六価クロムの溶出とその周辺地盤での挙動に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

恒岡, 伸幸

---

CITATION:

恒岡, 伸幸. セメント改良土からの六価クロムの溶出とその周辺地盤での挙動に関する研究. 京都大学, 2004, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2004-05-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r11493>

RIGHT:

セメント改良土からの六価クロムの溶出と

その周辺地盤での挙動に関する研究

2004

恒岡伸幸

セメント改良土からの六価クロムの溶出と  
その周辺地盤での挙動に関する研究

2004

恒 岡 伸 幸

## 目 次

1. 序論 .....	1
1. 1 研究の背景と目的 .....	1
1. 2 本論文の構成 .....	2
1. 3 主要な用語の解説 .....	5
2. セメント改良土からの六価クロム溶出の原因とそのメカニズム .....	7
2. 1 概説 .....	7
2. 2 溶出の原因とメカニズム .....	7
(1) セメント改良土から溶出する六価クロム量 .....	7
(2) セメント改良土から溶出する六価クロムの起源 .....	10
(3) 溶出の原因とメカニズム .....	11
2. 3 溶出の特徴 .....	13
(1) 室内試験結果による溶出の特徴 .....	13
(2) 水和反応の進行 .....	17
2. 4 土の持つ酸化・還元雰囲気による溶出への影響 .....	19
2. 4. 1 雰囲気の違いによる溶出傾向 .....	19
2. 4. 2 土の雰囲気転換による溶出試験 .....	19
(1) 雰囲気転換の実験方法 .....	19
(2) 実験結果 .....	21
2. 5 火山灰質粘性土を用いたセメント改良土の溶出の原因 .....	23
2. 6 まとめ .....	27
参考文献 .....	28
3. セメント改良土からの六価クロム溶出試験の全国集計結果 .....	30
3. 1 概説 .....	30
3. 2 集計結果による溶出のメカニズムと特徴の検証 .....	31
(1) 収集試料 .....	31
(2) 現地に施工されたセメント改良土の溶出試験結果 .....	32
(3) 施工前の溶出試験結果 .....	33
(4) 溶出のメカニズムと特徴の検証 .....	34
3. 3 試験方法の代表性についての考察 .....	39
(1) 試験方法の役割 .....	39
(2) 試験方法による溶出の相違 .....	39
(3) 火山灰質粘性土についての試験方法による溶出の相違 .....	40
3. 4 まとめ .....	41



参考文献	42
4. セメント改良土から溶出した六価クロムの周辺地盤における挙動	43
4. 1 概説	43
4. 2 既設改良土及びその周辺土壌、地下水の調査結果	43
4. 3 周辺地盤における六価クロムの捕捉	47
(1) カラム通水実験	47
(2) 実験結果	49
(3) 六価クロム捕捉効果の考察	52
4. 4 土壌中の六価クロムの減衰	54
(1) バッチ試験	54
(2) 試験結果	57
(3) 六価クロム減衰効果の考察	59
4. 5 まとめ	60
参考文献	61
5. 浅層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法	63
5. 1 概説	63
5. 2 浅層改良土の六価クロム溶出特性と溶出モデルの設定	65
(1) セメント改良土の作製	65
(2) カラム通水実験	65
(3) 実験結果による溶出特性	67
(4) 六価クロム溶出量の実験値と計算値の比較	69
(5) 溶出モデルの設定	69
5. 3 六価クロムの移動特性に関する実験と数値解析	70
(1) 大型土槽による移動特性の実験	70
(2) 溶出モデルを用いた数値解析	72
(3) 実験及び数値解析の結果と考察	74
5. 4 まとめ	78
参考文献	79
6. 深層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法	80
6. 1 概説	80
6. 2 深層改良土の六価クロム溶出特性と溶出モデルの設定	81
(1) セメント改良土の作製	81
(2) タンクリーチング試験	82
(3) 実験結果による溶出特性	82
(4) 溶出深さと拡散溶出モデル	86

(5) 溶出モデルの設定 .....	88
6. 3 六価クロムの移動特性に関する実験と数値解析 .....	89
(1) 大型土槽による移動特性の実験 .....	89
(2) 溶出モデルを用いた数値解析 .....	90
(3) 実験及び数値解析の結果と考察 .....	92
6. 4 まとめ .....	93
参考文献 .....	94
 7. 周辺地盤への六価クロム拡散の数値解析例と対策 .....	95
7. 1 概説 .....	95
7. 2 浅層改良土の数値解析例 .....	95
(1) 影響予測の手順 .....	95
(2) 実地盤のモデル化と浸透流解析 .....	95
(3) 移流分散解析 .....	100
(4) 解析結果 .....	102
7. 3 深層改良土の数値解析例 .....	106
(1) 影響予測の手順 .....	106
(2) 実地盤のモデル化と地下水流速の設定 .....	107
(3) 移流分散解析 .....	108
(4) 解析結果 .....	109
7. 4 拡散防止対策 .....	112
参考文献 .....	114
 8. セメント改良土から溶出する六価クロムの取扱い .....	115
8. 1 施策目標 .....	115
8. 2 今後新たに施工されるセメント改良土に対する施策 .....	115
8. 3 これまでに施工されたセメント改良土に対する施策 .....	116
8. 4 施策目標の達成 .....	118
 9. 結論 .....	120
 謝辞 .....	125

## 1. 序論

### 1. 1 研究の背景と目的

セメント系固化材と呼ばれるものは、毎年 600 万トン規模で出荷されている。その多くは地盤改良や固化処理に利用されている。セメント系固化材のほかにも普通ポルトランドセメントや高炉セメント B 種などがこうした用途に用いられている。この地盤改良や固化処理をされた改良土から一部ではあるが、土壤環境基準項目である六価クロムを溶出する可能性が明らかになった。直ちに周辺環境に影響を及ぼすような高濃度の六価クロムの溶出量ではないが、先ほどの出荷量からもわかるように、土と混合して一般環境中に投入される数量が膨大であることから、早急に適切な措置を講じることが必要とされた。

こうした状況を受け、平成 12 年 3 月 24 日付けで建設省（当時）より、通達「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について」とその運用（平成 13 年 4 月 20 日一部変更）が出された。この中で、関連する公共工事では地盤改良等を行う場合、施工前に対象となる土とセメント又はセメント系固化材を混合した試料の溶出試験を行い、土壤環境基準を満足する適切な配合を選定することが定められた。

前後して、（財）土木研究センターに「セメント系固化処理土検討委員会」が設置され、有識者、行政関係者によるセメント改良土からの六価クロム溶出問題について技術的な検討が始められた。本論文は、筆者がこの検討委員会において技術的に問題となった課題について研究した成果をとりまとめたものである。行政的な立場から必要とされる施策の目標は、今後新たに施工するセメント改良土の安全性が確保されること、及びこれまでに施工されたセメント改良土の周辺地盤に与える影響を把握すること、の 2 点に要約される。このため、次のような方法によって現状を把握することから検討を開始した。

- 1) 上記の通達に基づく溶出試験結果を全国より集計し、六価クロムの溶出状況を整理する。
- 2) 過去に施工されたセメント改良土の現地調査を実施し、周辺地盤への影響の有無を確認する。

こうしたデータの分析によって六価クロムの溶出の特徴や、周辺地盤への影響の程度について数値的な傾向を見ることは可能である。しかしながら、個々のデータから判明した事象の集計だけでは、その要因が十分特定されず、類似する施工環境での再現性など六価クロム溶出の規則性やその科学的根拠についてさらに検証することが現場での安全性の確保に重要となる。言い換えれば、2 点に要約された施策目標を達成するための必要十分条件を明らかにする必要がある。この検証のために実施した室内試験、模型実験、及び数値解析から得られた知見についてとりまとめている。

本研究は、こうした施策目標の達成に資するよう、以下にあげる内容を目的として実施したものである。

- 1) セメント改良土からの六価クロムの溶出の特徴を把握し、六価クロム溶出の原因や溶出メカニズムを解明する。
- 2) セメント改良土からの六価クロムの溶出を抑制する要因やセメント改良土から溶出した六価クロムに作用する周辺地盤の移動抑制効果等（周辺地盤の影響軽減作用）について明らかにする。
- 3) 雨水や地下水の浸透によるセメント改良土からの六価クロムの溶出特性を明らかにし、周辺地盤への影響予測手法を確立する。
- 4) 1)～3)で得られた知見や予測手法から、既存の施策の妥当性、新たな施策の必要性、並びにこれらの施策に基づく措置が施策目標の達成に必要十分であるかを判断するための論拠を構築する。

## 1. 2 本論文の構成

本論文の構成及び各章の要旨について述べる。

全体構成としては、前節で触れたように2つの施策目標の達成に資するよう、図-1.1に示す手順に沿って検討を進めた。今後新たに施工するセメント改良土は通達に基づく当面の措置がとられているが、この措置は施工前の配合試験により適切な配合を選定するという予防的な対策である。こうした方法が妥当であり新たに施工される改良土の安全性の確保に有効であることの確認が必要である。第2章においてセメント改良土から六価クロムが溶出する原因、メカニズムを解明し、配合試験による予防的な対策の必要性、及び溶出の可能性が高く重点的な対象とされるべきものについて明らかにした。第3章では通達に基づく溶出試験結果の全国集計を行うことにより、配合試験で確認される六価クロムの溶出の有無が実際に施工されたセメント改良土においても有効であることの確認を行った。

これまでに施工されたセメント改良土では周辺地盤に与える影響を把握し、必要な場合は適切な措置を講じることになる。このため、第4章で既設改良土のサンプリング調査を行い現状を把握した。この調査では周辺地盤に影響を及ぼしているものはなかった。その理由について明らかにするため、現地に施工された改良土から雨水や地下水等の浸透によって六価クロムが溶出する程度や周辺地盤における六価クロムの影響軽減作用をとりあげ検討した。これらをもとに第5～7章で実験や数値解析による影響予測を行った。この結果、特殊なケースを除いてセメント改良土が周辺環境に影響を与えることはほとんどないと考えられ、新たな施策を講じる必要は認められなかった。第8章ではこうした総合的な判断を示すとともに、個別のケースに対する参考として周辺地盤の影響軽減作用により対策を必要としない条件や特殊なケースとして対策が必要とされる条件を留意点として整理した。

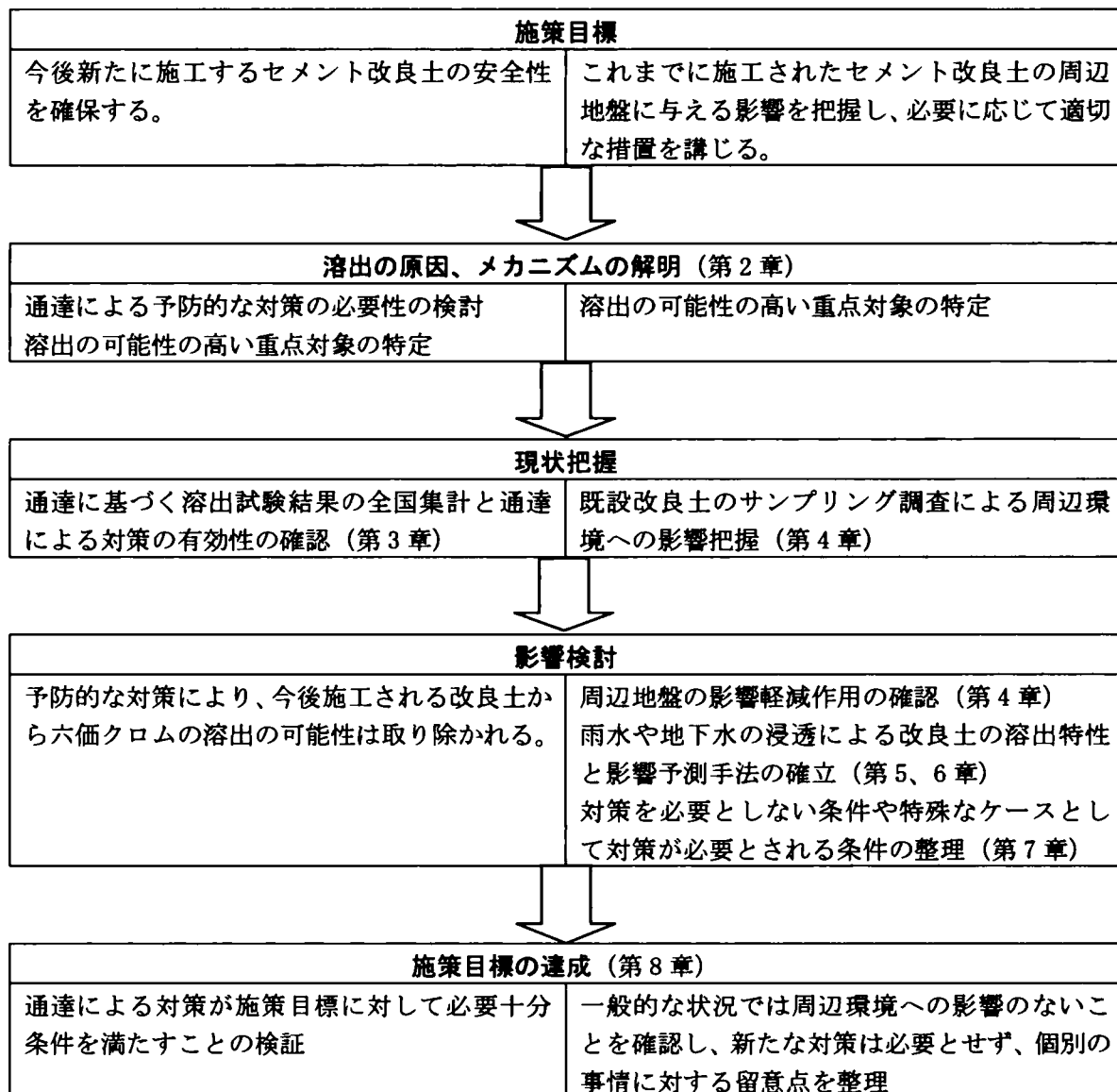


図-1.1 施策目標と全体構成

各章の要旨は次のとおりである。全体構成では特に施策とのつながりから各章を概観したが、ここでは章ごとのテーマを中心にその内容を略述する。

第1章「序論」では、本研究の背景として、セメント改良土から六価クロムの溶出する可能性が明らかになり、このために行政的な措置が講じられたことを述べる。さらにこうした六価クロムの溶出メカニズム、溶出の特徴、周辺地盤での挙動等を明らかにすることを本研究の目的としたことを述べる。また本論文で使用した主要な用語について解説する。

第2章「セメント改良土からの六価クロム溶出の原因とそのメカニズム」では、セメント改良土から溶出する六価クロムの起源やセメント水和反応の過程で六価クロムが溶出する原因とそのメカニズムを検討する。また、室内配合試験による溶出試験結果から、土質やセメント及びセメント系固化材の種類、その配合、セメント改良土の強度、材齢などに

よって異なる六価クロムの溶出の特徴を整理する。さらにこうした特徴から想定される六価クロムの溶出を要因別に列挙する。このうち、土の持つ酸化・還元雰囲気の違いが六価クロム溶出の要因とされることについて、土の酸化・還元雰囲気を実験的に操作することによる溶出試験を行い、その影響を確認した。

第3章「セメント改良土からの六価クロム溶出試験の全国集計結果」では、国土交通省直轄工事、農林水産省直轄工事、及び日本道路公団工事について、セメント改良土の六価クロム溶出試験データを全国集計し、とりまとめた結果を述べる。この溶出試験は、上記の通達以降に施工されるセメント改良土について、配合設計時と施工後に環境庁告示第46号法による溶出試験を実施することが定められたことによるものである。この結果は、第2章で述べた六価クロム溶出の要因を裏付けるものであった。

第4章「セメント改良土から溶出した六価クロムの周辺地盤における挙動」では、過去に施工されたセメント改良土及びその周辺土壌や地下水をサンプリングし、六価クロムの溶出試験を行った結果を述べる。また、六価クロムが周辺土壌による吸着又は還元作用によって捕捉されること、その効果をカラム通水実験及びバッチ試験で確認した結果について述べる。このなかで、土の種類によって吸着の強さや吸着量が異なること、時間の経過とともに吸着及び還元作用は進行し、捕捉される六価クロム量は増加すること、などを明らかにした。

第5章「浅層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法」では、セメント改良土から溶出する六価クロムが周辺環境に与える影響を数値解析により予測するときに必要な入力値及びパラメータの設定について検討した結果を述べる。数値解析の入力値となる六価クロムの溶出量を求めるためにカラム通水実験を行い、六価クロムの溶出特性を明らかにし、溶出量とカラム通過水量の関係を特定した。また、数値解析のパラメータとなる遅延係数について、数値解析と大型土槽実験の同定より得た遅延係数とバッチ試験より求めた遅延係数を比較し、バッチ試験による遅延係数の有用性を確認した。

第6章「深層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法」では、第5章の浅層改良土と異なる深層改良土の溶出特性をタンクリーチング試験結果から明らかにし、Fickの法則に基づく拡散溶出モデルで表現できることを確認した。また、この溶出モデルを用いて数値解析を行い、大型土槽実験結果と同定した。これらの結果より、数値解析の有効性、溶出モデルの妥当性について考察したことを述べる。

第7章「周辺地盤への六価クロム拡散の数値解析例」では、第5、6章で開発した影響予測手法によって、モデル化した実際の地盤条件に対して数値解析を行い、その結果の考察を行った。

第8章「セメント改良土から溶出する六価クロムの取扱い」では、安全なセメント改良土の作製、改良土の周辺環境への影響把握といった施策目標に対して本研究の貢献という視点でとりまとめた。

第9章「結論」では、本研究で得られた成果を総括する。

### 1. 3 主要な用語の解説

本論文で用いた主要な用語について以下に解説する。

セメント改良土	土にセメント又はセメント系固化材を添加混合して、土の強度、安定性、耐久性等を向上させたもの。影響検討では、施工法の違いにより物理的性能が異なることや、施工位置から雨水、地下水等より受ける影響が異なることから浅層改良土と深層改良土に分類した。
セメント及びセメント系固化材	セメント系固化材は、土を固めることを目的として、セメントにその特定成分の補強、粒度調整又は土質に応じた有効成分の添加を行ったもので、用途に応じて多くの品種がある。室内配合試験では一般軟弱土用とされているものを用いた。セメント及びセメント系固化材は、本文中では単に「固化材」と略称した。また、集計データのとりまとめでは分析の都合上、普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種、セメント系固化材、新型固化材に分類した。
新型固化材	六価クロムの溶出抑制を目的に開発された固化材の総称であり、市場では特殊土用固化材とされている。
土壤環境基準	環境基本法（平成5年法律第91号）第16条第1項による土壤の汚染に係る環境上の条件につき人の健康を保護し、及び生活環境を保全する上で維持することが望ましい基準。六価クロムの環境基準は、検液1Lにつき0.05mg以下であること。
六価クロム	クロム化合物として酸化数が6のもので、酸素を含んだクロム酸（ $\text{CrO}_4^{2-}$ ）、重クロム酸（ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）として安定である。酸化数が3の三価クロムに比べると、生物に対する毒性が強く、土壤中での移動性が大きいといわれている。還元反応によって容易に三価クロムに還元される。 ここで対象とした六価クロムはクロム酸であると考えられるが、便宜上六価クロムと表記した。
環境庁告示第46号法による溶出試験	土壤の汚染に係る環境基準について（環境庁告示第46号）に規定された各対象物質の検液中濃度を測定するための溶出試験方法。六価クロムは固液比を1:10として検液を作製する。

<b>タンクリーチング試験</b>	セメント改良土を塊状のまま水浸し、溶媒水中に溶出する六価クロムの濃度を測定するもの。環境庁告示第 46 号法による溶出試験結果との関連性をとるため、溶質と溶媒の質量体積比を 1:10 とする。
<b>酸化雰囲気・還元雰囲気</b>	酸化還元反応は酸化剤と還元剤の相対的な反応であり、酸化雰囲気と還元雰囲気にどこかで線をひき分けることができるものではない。ここでは土の酸化・還元雰囲気として、表土や不飽和地盤中のように酸素がある場合を酸化雰囲気、湖底や地下水中の地盤で酸素のない場合を還元雰囲気として評価した。
<b>セメント水和物</b>	セメント鉱物であるエーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相が水と反応し、セメント水和反応が起こる。水和反応が進むとエトリンガイトやモノサルフェートといった水和物が生成される。
<b>水和物への固定</b>	重金属類を置換固溶や表面吸着などによって水和物中に封じ込め、外部への溶出を抑制する作用
<b>周辺地盤の影響軽減作用</b>	セメント改良土から溶出した六価クロムが周辺地盤に移行した場合、周辺地盤で吸着や還元作用を受け、六価クロムとしての移動が抑制されたり、三価クロムに還元されたりすることによって検出されなくなる状況を一般的に表現するために用いた。
<b>浅層改良</b>	軟弱地盤の表層部に固化材を添加混合して改良層を造成する工法の総称である。ここでは、表層改良、路床、路盤の安定処理など地表面付近あるいは盛土上で施工し、改良体が地下水位より上部にあるものを浅層改良とし、雨水等が改良土を通過する浸透水による影響を調べる。
<b>深層改良</b>	一般には、改良深さが 3m 以深の地盤改良を指す。粉体方式やスラリー方式などの深層混合処理工法で、改良体が地下水位以下にあるものを深層改良とし、改良体表面から溶出した六価クロムの地下水流による拡散の影響を調べる。



## 2. セメント改良土からの六価クロム溶出の原因とそのメカニズム

### 2. 1 概説

セメント及びセメント系固化材（以下「固化材」という）により地盤改良を実施した改良土（以下「セメント改良土」という）から、条件によっては六価クロムが土壤環境基準を超える濃度で溶出する<sup>1)</sup>。こうした六価クロムは、土が自然由来などの理由で六価クロムを含んでいることがなければ、セメントが含有しているものに由来する<sup>2)</sup>ことは自明である。多くの場合、土と固化材を混合する過程でセメントの水和反応が進み六価クロムは水和生成物に固定される<sup>3)</sup>、と考えられる。しかしながら、固化材と混合される土の種類によっては、土に含有される粘土鉱物や有機物が水和物の生成に必要なカルシウムイオンを吸着することなどにより、セメントの水和反応を阻害する<sup>4)</sup>。こうしてセメント水和物に充分固定されない六価クロムがセメント改良土から溶出すると考えられている。一方、六価クロムは還元性物質によって化学的に安定した三価クロムに還元されることが知られている。セメント改良土についても高炉スラグのような還元性物質を含む固化材と土を混合した場合には六価クロムが溶出しにくいことが報告されている<sup>5), 6)</sup>。

ここでは、セメント改良土から六価クロムが溶出する原因とそのメカニズムを文献等の整理から考察し、室内試験結果とあわせてこうしたセメント改良土からの六価クロムの溶出の特徴を取りまとめる。また、土の持つ酸化・還元雰囲気に着目して、雰囲気の違う土や、物理・化学的操作によって雰囲気転換を図った土から作製したセメント改良土の六価クロム溶出試験を行い、六価クロムの溶出に与える影響を確認する。

なお本文では、セメント改良土から溶出するという表現が繰り返し用いられる。厳密には、セメント改良土の溶出試験を行うことにより溶出が確認されると表現すべき場合もあるが、簡便にこうした状況を表現することとした。また、本文でいう溶出試験は特にことわりのない限り、環境庁告示第 46 号法による溶出試験（以下「環告 46 号試験」という）をさす。

### 2. 2 溶出の原因とメカニズム

#### （1）セメント改良土から溶出する六価クロム量

種々の固化材と土から作製されるセメント改良土には、六価クロムを溶出するものではないものがある。このため、固化材及び土に含まれる六価クロムの含有量（溶出量）を調べ、両者を混合した後のセメント改良土から溶出する六価クロム量と比較し、その物質収支を見ることとする。表-2.1 に試験に用いた土の土質試験結果、表-2.2 に試験に使用した

表-2.1 土質試験結果

試験項目		火山灰質粘性土	粘性土	砂質土	腐植土	火山灰質砂質土
含水比(%)		113.2	69.6	25.2	122.5	26.2
粒度	礫分 2~75mm (%)	3	0	1	0	1
	砂分 75 $\mu$ m~2mm (%)	22	23	75	23	78
	シルト分 5~75 $\mu$ m (%)	41	51	17	45	16
	粘土分 5 $\mu$ m未満 (%)	34	26	7	32	5
コンシ ステン シー	液性限界 (%)	127.9	74.0	-	200.0	-
	塑性限界 (%)	91.6	36.9	-	82.2	-
	塑性指数	36.3	37.1	-	117.8	-
土質 分類	分類名	砂質火山灰質 粘性土	砂質シルト	細粒分質砂	砂質有機質土	火山灰質砂
	分類記号	(VH <sub>2</sub> S)	(MHS)	(SF)	(OHS)	(SV)
pH		7.4	5.4	7.5	4.8	6.7
強熱減量 (%)		14.0	11.0	4.7	30.0	2.6
有機物含有量 (%)		2.6	4.6	3.9	25.0	n.d
その他		関東ロー 東京都三鷹市 (深度0.7~1.5m)	千葉県君津市	東京都大田区 (深度5~7m)	千葉県君津市	シラス 宮崎県西都市

表-2.2 土及び固化材のクロム含有量と六価クロム溶出量

材料名 試験項目		クロム含有量		六価クロム溶出量 (*) (mg/L)
		全クロム含有量 (*) (mg/kg)	六価クロム含有量 (*) (mg/kg)	
土	火山灰質粘性土	90	-	<0.02
	粘性土	59	-	<0.02
	砂質土	41	-	<0.02
	腐植土	27	-	<0.02
	火山灰質砂質土	15	-	<0.02
普通ポルトランドセメント(1)		120	15	1.40
普通ポルトランドセメント(2)		83	6	0.41
高炉スラグ微粉末		35	<2	<0.02
高炉 セメント (*)	高炉スラグ置換率 30%	93	11	1.10
	高炉スラグ置換率 45%	67	9	0.87
	高炉スラグ置換率 60%	55	6	0.80
セメント系固化材		-	-	0.49
新型固化材		-	-	0.02

\*1下水試験法に準拠し、原子吸光光度法(JIS K0 102-65.1.2)で測定

\*2セメント協会標準試験方法(JCAS I-51-1981 3.4)に準拠し、ジフェニルカルバジド吸光光度計(JIS K0 102-65.2.1)で測定。&lt;2は定量下限値以下であることを示す。

\*3環境庁告示第46号法の溶出試験に準拠し、ジフェニルカルバジド吸光光度計で測定。  
<0.02は定量下限値以下であることを示す。

\*4高炉セメントは普通ポルトランドセメント(1)に高炉スラグをそれぞれの率で置換して作製

土及び固化材のクロム含有量と六価クロム溶出量を示す。土の全クロム含有量については、一般にいわれている自然土壌での含有量の範囲内（5～1500mg/kg）で中央値（70mg/kg）付近の値であった<sup>7)</sup>。これらの土からの六価クロム溶出量はいずれも定量下限値以下であった。普通ポルトランドセメントは全国で販売されている中からセメント協会標準試験方法による六価クロム含有量試験で比較的六価クロムの含有量の多いもの（15mg/kg）と少ないもの（6mg/kg）を選んだ。高炉セメントは前者の普通ポルトランドセメントに高炉スラグを置換することで作製した。置換率を増やすことでほぼ置換率に比例して高炉セメント中のクロム含有量及び六価クロム溶出量が低下している。セメント系固化材は一般軟弱土用とされているものを使用した。新型固化材は六価クロムの溶出抑制を目的に開発された固化材の総称として呼ぶこととするが、市場では特殊土用固化材とされているものである。表-2.3 はこれらの固化材と土から作製したセメント改良土の六価クロム溶出試験結果である。同表の内側のマスの二段書きは上段が混合されたセメント改良土からの溶出量、下段が固化材単体での溶出量値から計算される溶出量予測値である。溶出量予測値は式(2.1)より計算した。

溶出量予測値

$$= \text{固化材単体の溶出量 (mg/L)} \times \frac{\text{固化材添加量 (kg/m}^3\text{)}}{\text{土の乾燥密度 (t/m}^3\text{)} \times 1000 + \text{固化材添加量 (kg/m}^3\text{)}} \quad (2.1)$$

セメント改良土の材齢はいずれも 7 日である。固化材と土の組合せによって六価クロムを溶出するものとししないものがある。またその溶出量値もそれぞれ異なることがわかる。網掛けを施した箇所は改良土の溶出量が溶出量予測値を上回っている組合せである。特に火山灰質粘性土を改良した土からは溶出量予測値の 2～5 倍の溶出がみられる。

なお、本章で室内試験に供したセメント改良土は、それぞれの土と固化材をホバートミキサー等で混合し、φ5.0×H10.0cm の円筒形モールドに充填し作製した。この供試体を所定の材齢まで湿空養生（20℃、湿度 80%）し、溶出試験を行った。

表-2.3 固化材の種類および土質による六価クロム溶出試験結果

土質 固化材		火山灰質 粘性土 [<0.02]	粘性土 [<0.02]	砂質土 [<0.02]	腐植土 [<0.02]	火山灰質 砂質土 [<0.02]
普通ポルトランドセメント (1) (六価クロム含有量15mg/kg) [1.4]		0.46	0.06	<0.02	0.05	0.04
		0.21	0.20	0.05	0.28	0.09
普通ポルトランドセメント (2) (六価クロム含有量6mg/kg) [0.41]		0.28	-	-	-	-
		0.05	-	-	-	-
高炉セメント (普通ポルトランドセメント (1)に高炉スラグを置換)	置換率 30% [1.10]	<0.02	-	-	-	-
		0.16	-	-	-	-
	置換率 45% [0.87]	<0.02	<0.02	<0.02	0.05	<0.02
		0.13	0.12	0.03	0.17	0.06
	置換率 60% [0.80]	<0.02	-	<0.02	-	-
		0.12	-	0.03	-	-
セメント系固化材 [0.49]		0.27	0.03	<0.02	0.06	0.05
		0.07	0.07	0.02	0.10	0.03
新型固化材 [0.02]		0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
		<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
固化材添加量		140kg/m <sup>3</sup>	200kg/m <sup>3</sup>	60kg/m <sup>3</sup>	200kg/m <sup>3</sup>	100kg/m <sup>3</sup>

注) 環境庁告示第46号法の溶出試験に準拠し、ジフェニルカルバジド吸光光度計で測定。

図中に単位の明記していない数値の単位はすべてmg/L

[ ]内の数字は固化材または土単体での溶出量を示す。

<0.02は定量下限値以下であることを示す。

【凡例】

上段	セメント改良土（材齢7日）の 六価クロム溶出量実測値（mg/L）
下段	単体での溶出量値をもとに混合割合によって計算される 六価クロム溶出量予測値（mg/L）

(2) セメント改良土から溶出する六価クロムの起源

セメント改良土から六価クロムが溶出する場合、土及び固化材単体の溶出量から予測される値を上回って溶出するものがあることが明らかになった。その理由としては次のようなことが考えられる。

- 1) 土壌中の三価クロムがセメントと混合されることにより高アルカリ性環境下で酸化され六価クロムとなる。

2) 土壌又はセメント中に別の起源の六価クロムが存在する。

このうち 1)の理由は以下のことから否定される。一般環境下での三価クロムから六価クロムへの酸化はマンガン酸化物 ( $\text{MnO}_2$ ) の存在により引き起こされる。また溶存酸素が三価クロムを六価クロムに酸化するとの報告<sup>8)</sup>もあるが、その速度は非常に遅く、マンガン酸化物のないところではほとんど起こらないといわれている<sup>9),10)</sup>。さらに中性からアルカリ性の溶液では三価クロムが吸着や析出して沈殿しやすくなるため<sup>11)</sup>、三価クロムから六価クロムへの酸化過程は抑制される。固化材との混合によって土にマンガン酸化物が供給されない状況では 1)の理由による六価クロムの過大溶出は説明できない。

2)の理由でセメント改良土からの六価クロムの過大溶出を説明するもっとも根拠のあるものとして、セメント中の鉱物に固溶している六価クロムの貢献が上げられる。セメント中の六価クロムは、セメント原料中の三価クロムがセメントの製造過程(焼成)において、その一部が六価クロムに酸化されたものである。その存在形態は、主要なセメント鉱物の内部に存在するほか、水に溶けやすいクロム含有相として存在している<sup>12)</sup>。このセメント鉱物の内部に存在するクロムとしては、エーライトやビーライト中のクロムが四価または五価で存在し硅素と置換固溶していること<sup>13),14)</sup>、また、水和反応の過程でこうしたクロムは三価クロムまたは六価クロムに変化することが報告されている<sup>15)</sup>。このことから、セメントに含有されるクロムは水和反応時には水溶性の六価クロム及び固溶の六価クロム並びに三価クロムとして存在していることになる。水溶性の六価クロムは水に溶けやすいクロム含有相として存在しているもので、固化材単体の溶出試験のように短時間の試料の振とう時間だけで水和反応が十分進行していない時でも検出される。固溶の六価クロムはセメント中のエーライト等に四価または五価の状態に固溶しているクロムで、水和反応時に溶解して六価クロムとなるが、この固溶の六価クロムが水溶性の六価クロムとともに、一定の材齢が経過し水和反応が進行したセメント改良土の溶出試験では溶出する。このため、改良土の六価クロム溶出量が土及び固化材単体の溶出量値から計算される溶出量予測値を上回ることになると説明される。

### (3) 溶出の原因とメカニズム

溶出する六価クロムの存在形態は明らかになったが、なぜこうした六価クロムが一部のセメント改良土から溶出するのかについて検討する。

表-2.3 の粘性土や砂質土の溶出結果に見られるように、セメント改良土からの六価クロムの溶出量が溶出量予測値を下回るものや、溶出の見られないものがある。この理由として、一般にセメントは六価クロムを含め様々な重金属を固定する機能を有し、セメント改良土が作製される過程においても六価クロムが固定され溶出しなくなったと考えられる。こうした機能は、重金属によって汚染された土壌のセメントによる固化・不溶化処理でも活用され、その効果について検証されている<sup>16)</sup>。セメントによる重金属の固化・不溶化の機構としては以下のようなものがあげられている<sup>3)</sup>。

- ①水和生成物による置換固溶と表面吸着
- ②水和物組織の緻密化による封じ込め
- ③難溶性物質の生成による捕捉

このうち六価クロムは陰イオンのクロム酸として存在することから、セメントの水和反応の過程で生成される水酸化カルシウムの水酸基と水酸化物沈殿を生成することではなく、③は該当しない。セメントの水和反応は、特にその初期の過程では、セメント鉱物の溶解とその過飽和溶液からの水和物の析出である。セメント中の六価クロムはこの水和反応の溶解過程で液相中に溶出するが、同時に析出する水和物に固定されるため液相中の六価クロムは水和物の生成が十分であれば減少する。セメント水和物による六価クロムの固定機構はエトリンガイトやモノサルフェートなどの水和物への固定や珪酸カルシウム水和物への表面吸着（上記①）、生成した水和物が間隙を埋めることによる組織の緻密化（上記②）などの複合的な作用によるものである。

このように、セメントは六価クロムを含有し、その水和反応に伴って六価クロムを溶出するが、同時に生成する水和物に固定するので、表-2.4 に示すように、水和反応が進行し、硬化した後のモルタルやコンクリートからは六価クロムの溶出がほとんどない<sup>2)</sup>。一方、セメント改良土の場合は、改良の対象となる土の粘土鉱物や有機成分の影響により水和物の生成が阻害され、上記の①及び②の機構が作用していないことが推測される。表-2.3 に示すようにセメント改良土から六価クロムを溶出しやすい土は火山灰質粘性土である。火山灰質粘性土は水和物の生成に必要なカルシウムイオンを吸着し、その水和物の生成を著しく阻害するアロフェン等の粘土鉱物を多く含有すること<sup>17)</sup>が知られている。こうしたことから、セメント改良土から六価クロムが溶出する原因として、セメント水和物の生成に必要なカルシウムイオンがセメントと混合された土の粘土鉱物や有機物に吸着され、十分な水和物が形成されないため、本来なら水和生成物に固定されるはずの六価クロムが溶出しやすい状態でセメント改良土中に存在することになるためと考えられる<sup>18)</sup>。

表-2.4 モルタルとコンクリートからの六価クロム溶出量

モルタルからの溶出量(mg/L) (普通ポルトランドセメント)		コンクリートからの溶出量(mg/L) (普通ポルトランドセメント)	
材齢 7 日	材齢 28 日	材齢 7 日	材齢 28 日
<0.015~0.028	<0.015~0.027	<0.015~0.024	<0.015~0.020

注) 高橋茂：セメントに含まれる微量成分の環境への影響，セメント・コンクリート，No. 640，p. 26，2000 より作成  
溶出量の値は、複数試料の測定結果の範囲を示す。<0.015 は定量下限値以下であることを示す。

## 2. 3 溶出の特徴

### (1) 室内試験結果による溶出の特徴

表-2.1 の試料土を含め 14 箇所の現地から採取した試料土について、4 種類の固化材と配合し、セメント改良土を作製した。このセメント改良土を所定期間養生後、六価クロムの溶出試験を行った。表-2.5 にその結果を示す。いずれの土も六価クロムの含有量、溶出量は定量下限値以下であった。普通ポルトランドセメントは表-2.2 に示す六価クロム含有量 15mg/kg のものを、高炉セメントは同表の高炉スラグ置換率 45%のものを使用した。溶出試験は材齢 7 日で実施した。表-2.5 より六価クロムの溶出の特徴として次のことがあげられる。

- 1) 固化材では、普通ポルトランドセメント及びセメント系固化材を使用したセメント改良土で溶出する割合が大きい。
- 2) 還元性物質を含む高炉セメントや新型固化材では溶出する割合が小さい。
- 3) 土質では、火山灰質粘性土や火山灰質砂質土で作製したセメント改良土は溶出しやすい。
- 4) その他の土質では溶出するものとしめないものがある。

これらの試料土のうち、普通ポルトランドセメントで土壤環境基準を超える溶出が見られた 7 つの試料土（試料土 1、2、3、4、5、7、11）及び高炉セメントで溶出した 1 つの試料土（試料土 5）について、材齢 7 日に加えて材齢 28 日、91 日のセメント改良土で溶出試験を行った。その結果を図-2.1 に示す。なお、この他の材齢 7 日で溶出のなかった試料は材齢を重ねてもほとんど溶出するものはなかった。この図より次のことがわかる。

- 5) 普通ポルトランドセメントを混合した試料土では、材齢による溶出量の変化について明らかな傾向は見られず、試料 7 の粘性土を除いて若齢で溶出したものは引き続き溶出する結果であった。図には示していないが、セメント系固化材を混合した場合も同様の結果であった。材齢とともに改良土の強度は増加していた。
- 6) 高炉セメントを混合した試料土では材齢とともに六価クロムの溶出量は低下した。

さらに、試料土 1 について普通ポルトランドセメント及び高炉セメントの添加量を変えた場合の一軸圧縮強さと溶出試験結果を表-2.6 に示す。この表より次のことがわかる。

- 7) 普通ポルトランドセメントでは、添加量が増えると溶出量も増える傾向が伺えるが、添加量が多くなるほどその傾向はゆるやかである。
- 8) 普通ポルトランドセメントで添加量が少なく強度が低いケースでは、材齢の経過（強

度の増加)とともに溶出量が低下している。

- 9) 高炉セメントでは添加量が少なく強度が低いケースで六価クロムが溶出するが、材齢の経過とともに溶出しなくなる。

表-2.5 土の採取地(陸域・水域)と試験結果

試験項目	試料土	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		火山灰質粘性土 陸域	火山灰質粘性土 陸域	火山灰質粘性土 陸域	火山灰質砂質土 陸域	火山灰質砂質土 陸域	火山灰質砂質土 陸域	粘性土 陸域	有機質粘性土 陸域	腐植土 陸域	礫混じり粘性土 陸域	粘土質レキ 陸域	粘性土 水域(海)	砂質土 水域(海)	有機質土 水域(潮沼)
採取地 深度		東京都三鷹市 0.7~1.5m	静岡県三島市	鹿児島県財部町(財部ローン)	鹿児島県財部町(財部シラス)	鹿児島県末吉町(末吉シラス)	宮崎県西都市国富町	千葉県君津市(君津粘土)	千葉県君津市(君津有機土)	千葉県君津市(君津腐食土)	滋賀県	和歌山県田辺市	神奈川県川崎港神	東京都大田区 5~7m	千葉県印西市 2~5m
含水比 (%)		113.2	85.1	72.0	31.7	51.2	26.2	69.6	57.3	122.5	17.4	10.1	72.4	25.2	437.4
土粒子の密度 (g/cm <sup>3</sup> )		2.746	2.766	2.576	2.550	2.633	2.405	2.602	2.527	2.353	2.731	2.775	2.700	2.696	1.827
粒度	礫分 2~75mm (%)	3	0	2	6	11	1	0	0	0	11	44	0	1	0
	砂分 75μm~2mm (%)	22	12	41	63	47	78	23	15	23	54	33	21	75	20
	シルト分 5~75μm (%)	41	45	42	17	25	16	51	58	45	25	13	46	17	31
	粘土分 5μm未満 (%)	34	43	15	14	17	5	26	27	32	10	10	33	7	49
コンシステンシー	液性限界 (%)	127.9	124.6	88.2	—	—	—	74.0	66.7	200.0	—	—	54.6	—	—
	塑性限界 (%)	91.6	58.3	50.6	—	—	—	36.9	35.8	82.2	—	—	28.5	—	—
	塑性指数	36.3	66.3	37.6	—	—	—	37.1	30.9	117.8	—	—	26.1	—	—
土質分類	分類名	砂質火山灰質粘性土	砂まじり火山灰質粘性土	砂質火山灰質粘性土	礫まじり火山灰質砂	礫まじり火山灰質砂	火山灰質砂	砂質シルト	砂質シルト	砂質有機質土	礫まじり細粒分質砂	細粒分質砂質礫	砂質粘土	細粒分質砂	泥炭(繊維質土)
	分類記号	VH <sub>2</sub> S	VH <sub>2</sub> -S	VH <sub>2</sub> S	SV-G	SV-G	SV	MHS	MHS	OHS	SF-G	GSF	CHS	SF	Pt
その他	pH	7.4	5.7	6.1	6.4	6.1	6.7	5.4	5.9	4.8	7.2	6.5	9.2	7.5	6.2
	強熱減量 (%)	14.0	16.0	8.6	4.7	7.5	2.6	11.0	9.0	30.0	2.0	6.4	2.5	4.7	53.0
	有機物含有量 (%)	2.6	0.3	0.2	n.d	0.1	n.d	4.6	3.1	25.0	1.3	0.1	1.8	3.9	44.0
酸化還元電位 Eh (mV)		399	448	417	387	445	316	200	341	152	304	400	-163	496	461
土の色 *1	色相	10R	2.5YR	7.5YR	5YR	5YR	5YR	5GY	7.5GY	10Y	2.5YR	10YR	5B	N	5P
	明度/彩度	3/3	3/2	6/6	6/1	7/1	3/1	4/1	3/1	2/1	5/2	5/8	3/1	3/0	1.7/1
	色名	暗赤褐	暗赤褐	橙	灰褐	明灰褐	黒褐	暗赤灰	暗緑灰	黒	暗灰黄	黄褐	暗青灰	暗灰	紫黒
固化材添加量 (kg/m <sup>3</sup> )		140	284	140	30	70	100	200	200	200	50	135	200	60	200
六価クロム溶出量 (mg/L) *2	普通ポルトランドセメント	0.46	0.16	0.26	0.06	0.14	0.04	0.06	0.04	0.05	<0.02	0.14	<0.02	<0.02	0.03
	セメント系固化材	0.27	0.24	0.26	0.03	0.10	0.05	0.03	0.05	0.06	<0.02	0.11	<0.02	<0.02	<0.02
	高炉セメント(高炉スラグ置換率45%)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.11	<0.02	0.02	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	新型固化材	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

\*1: 小山正忠、竹原秀雄編著:「新版標準土色帖24版」による。

\*2: 環境庁告示第46号法の溶出試験に準拠し、ジフェニルカルバジド吸光光度計で測定。

注) セメント改良土の材齢は7日

表中の網掛け部は六価クロムの溶出量が土壤環境基準を超過した配合

<0.02は定量下限値以下であることを示す。



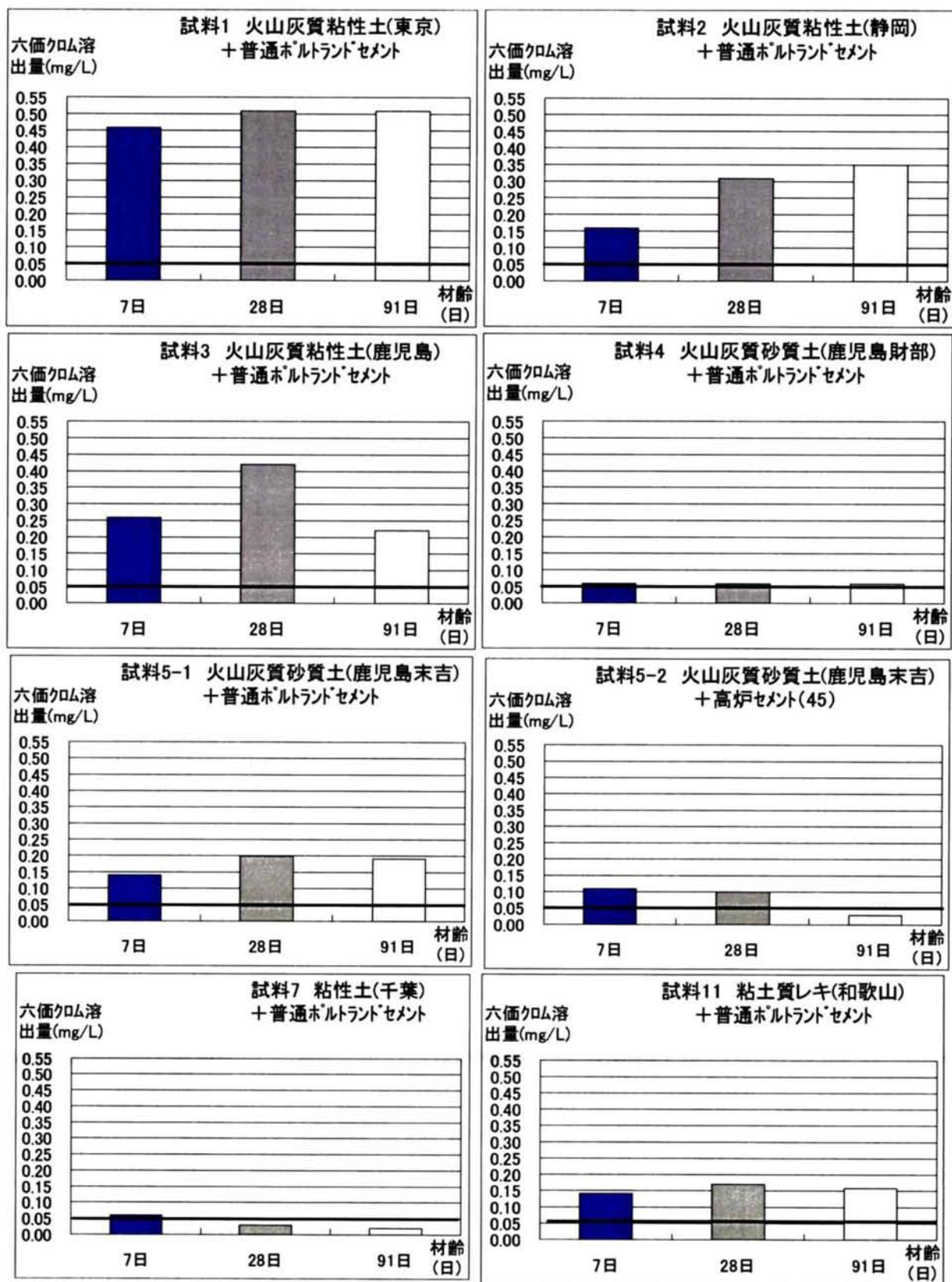


図-2.1 材齢と溶出試験結果

表-2.6 セメント改良土の強度と六価クロム溶出量

試料土	固化材 添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	固化材	材齢7日		材齢28日		材齢91日	
			一軸圧縮 強さ (kN/m <sup>2</sup> )	六価クロム 溶出量 (mg/L)	一軸圧縮 強さ (kN/m <sup>2</sup> )	六価クロム 溶出量 (mg/L)	一軸圧縮 強さ (kN/m <sup>2</sup> )	六価クロム 溶出量 (mg/L)
試料土1 火山灰質 粘性土 (東京)陸成	80	普通ポ	9.2	0.39	13.4	0.25	22.9	0.19
		高炉(30)	7.1	<0.02	12.2	<0.02	22.7	<0.02
		高炉(45)	6.9	0.08	7.4	<0.02	20.3	<0.02
		高炉(60)	6.9	0.12	7.4	0.03	10.6	<0.02
	140	普通ポ	39.0	0.46	50.1	0.51	93.0	0.51
		高炉(30)	28.4	<0.02	48.6	<0.02	88.7	<0.02
		高炉(45)	24.4	<0.02	49.4	<0.02	77.7	<0.02
		高炉(60)	16.2	<0.02	46.7	<0.02	63.6	<0.02
	200	普通ポ	139.3	0.50	135.7	0.37	193.9	0.59
		高炉(30)	74.1	<0.02	81.9	<0.02	146.4	<0.02
		高炉(45)	51.7	<0.02	73.9	<0.02	143.4	<0.02
		高炉(60)	32.0	<0.02	63.1	<0.02	144.4	<0.02

注) 普通ポ：普通ポルトランドセメント

高炉(30, 45, 60)：高炉スラグ置換率30, 45, 60%の高炉セメント

<0.02は定量下限値以下であることを示す。

土質や採取地の違う試料土と、種類や添加量を変えた固化材との混合によって作製したセメント改良土の溶出試験結果より、溶出の特徴として上記の 1)～9)があげられた。1)、2)は固化材の種類によるものである。還元性物質を含む固化材では六価クロムが溶出しにくいことを示した。3)、4)は土質の違いによるものである。水和反応を阻害する要因を持つ土では溶出のメカニズムで説明されるように溶出しやすい。その他の土では、溶出するものとししないものがあるが、その理由は説明されていない。5)、6)は材齢の経過によるものである。材齢が経過しても溶出傾向は継続する。この理由については次項の水和反応の進行で検討する。7)～9)はセメント添加量の違いによる溶出の傾向である。添加量が少ないケースで溶出するものは、材齢が進み強度の増加によって溶出量の低下が見られた。セメントによる重金属固定機構の②水和物組織の緻密化による封じ込めの作用が働いたものと推測される。

以上のことからセメント改良土から六価クロムが溶出する原因は、そのメカニズムとして、セメント水和物の生成が阻害されることによる水和物に固定されない六価クロムが溶出することと、強度の低い状態で水和物組織の緻密化による封じ込めが作用しないため六価クロムが溶出することの複合作用の結果と説明される。前者は固化材の添加量が多くなるほど溶出量は多くなる傾向に寄与するが、後者は固化材の添加量が少ない状況で発生することに寄与すると考えられる。こうしたセメントの水和機構に起因するものとあわせて、固化材や土の違いなどによる影響が加わることによって最終的にセメント改良土から六価

クロムが溶出するか否かが決定されることになる。しかしながら、六価クロムがセメント改良土から溶出する原因は複合的なメカニズムの結果であると述べたように、個々の要因を抽出するために検討した溶出試験結果が必ずしも他の要因を排除して行ったものではないという限界に留意する必要がある。従って、こうした検討結果は個別の事象でその再現性が確保されるとは限らず、多くの事象でその傾向を評価するものとして考えられるべきである。また、上で述べたように同じ土質であって六価クロムを溶出するものとしなないものが観察されているが、これまでの溶出のメカニズム等では説明できていない。2.4節でこの点について、土の持つ酸化・還元雰囲気に着目して六価クロムの溶出に与える土の雰囲気の違いによる影響を検討する。

## (2) 水和反応の進行

材齢の経過に伴うセメント改良土からの六価クロムの溶出量を変化させる要因として、水和反応においてセメント鉱物の溶解によって液相中に溶出する六価クロム量と、溶出した六価クロムが水和生成物に固定される量が、材齢によりどのように変化するかがあげられる。セメント系材料の水和反応は概ね材齢7日までに急激に進行し、その後は比較的緩やかに推移するといわれている。図-2.2 はセメントペーストの材齢と水和率の関係を示したものである。

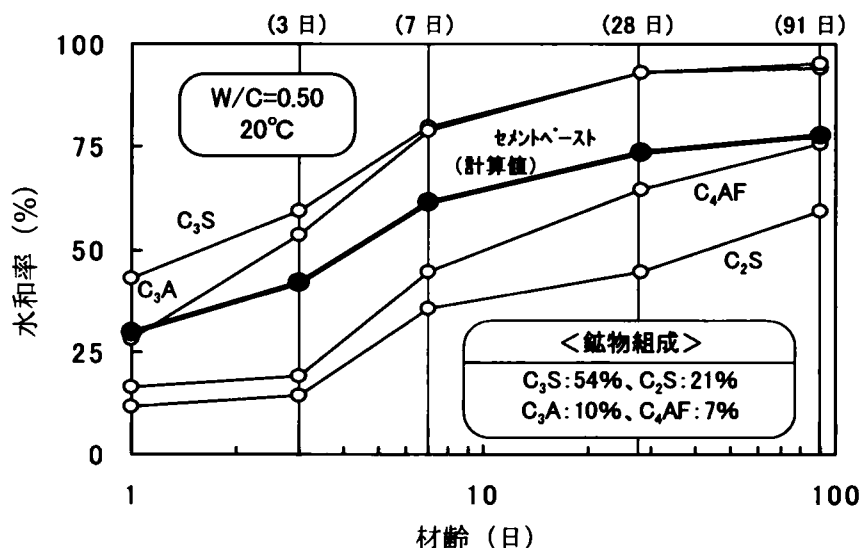


図-2.2 セメントペースト（普通ポルトランド）の水和率

中田ら：選択溶解法と粉末X線回折法との併用によるセメント水和率の測定，  
セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.116-120，1999より作図

普通ポルトランドセメントのペースト（水セメント比  $W/C=0.5$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ ）では、鉱物組成毎に違いはあるがいずれも材齢 7 日までの水和率の増加が顕著であり、特に組成比の約半分を占めるエーライト（ $\text{C}_3\text{S}$ ）の水和反応率は約 80%に達している<sup>19)</sup>。また、各鉱物の水和率と組成比から計算した材齢 28 日の水和率（約 75%）の 8 割以上が材齢 7 日までに発現していることから初期材齢での水和反応の進行が顕著であることが伺える。セメント改良土からの六価クロムは、使用された固化材が対象土中の水分もしくは混合時の水分との反応（水和反応）により溶出することから、初期材齢ではその活発な水和反応により六価クロムの溶出も顕著に現れるが、その後は水和反応が比較的緩やかに進行するので、水和物の生成による固定を考慮しなくても、六価クロムの溶出量が急激に増加することはないと考えられる。

このように、水和反応が穏やかになる材齢 7 日以降で六価クロムの溶出量が大きく変化しないのは供給側のメカニズムとしても説明される。若齢で六価クロムを溶出するセメント改良土は水和生成物による固定が阻害されているため、材齢を経過しても引き続き溶出するが、その溶出量に大きな変化が見られないのは、こうした供給と固定の作用の収支結果である。

## 2. 4 土の持つ酸化・還元雰囲気による溶出への影響

### 2. 4. 1 雰囲気の違う土による溶出傾向

表-2.5 に示すように同じ土質と固化材の組合せであっても、六価クロムの溶出するものとししないものがある。土質分類等から比較的に似た土として、試料土 7 と 12、9 と 14、11 と 13 を比較すると、いずれも前者は普通ポルトランドセメントまたはセメント系固化材で六価クロムを溶出するが、後者は同じ固化材でほとんど溶出しない。これらの土をその採取地で見した場合、溶出試験結果の違いと関連性のあることがわかる。表の太枠内は陸域から、太枠外は水域から採取した土である。採取地は、地下水位以上であり、表層に露出しているようなものを陸域、地下水位以下や河床、湖底にあるものを水域と称した。

普通ポルトランドセメントやセメント系固化材を添加して作製したセメント改良土の溶出試験では、陸域の土は六価クロムを溶出しやすく、水域の土は六価クロムを溶出しにくい傾向を示した。この理由として、陸域にあった土は不飽和地盤中で酸素と接触していたことが想定され、さらに褐色系の色調を示すものは酸化雰囲気と考えられることがあげられる。一方、水域にあった土は酸素不足の状態にあり、暗灰色の色調から還元雰囲気と考えられる。ただし、陸域にあっても暗灰色を示すように色調からは酸化雰囲気と断定できないものもあった。

なお、還元性物質を含む高炉セメントや新型固化材を用いたセメント改良土からは陸域の土でも六価クロムを溶出するものは少なかった。

### 2. 4. 2 土の雰囲気転換による溶出試験

#### (1) 雰囲気転換の実験方法

前項の結果より、土の持つ酸化・還元雰囲気がセメント改良土からの六価クロムの溶出に影響を及ぼすことが予想される。そこで、土の持つ酸化・還元雰囲気を物理・化学的操作で変化させることによって、同じ土で雰囲気が変化したことによる六価クロムの溶出に与える影響を調べた。試料土として、表-2.5 から陸域で酸化雰囲気の土である三島産の火山灰質粘性土（試料土 2）、水域で還元雰囲気の土である川崎産の粘性土（試料土 12）、陸域ではあるがその色調からは酸化雰囲気とは見られない君津産の腐植土（試料土 9）、の三種類を用いた。還元雰囲気及び雰囲気不明から酸化雰囲気への転換は、川崎産の粘性土と君津産の腐植土に対し酸素を十分に供給しながら 60℃の恒温で 1 週間又は 6 週間乾燥させることにより行った。酸化雰囲気から還元雰囲気への転換は、三島産の火山灰質粘性土に対し酸欠状態の水に浸水させ、密閉状態で 6 週間放置することにより行った。雰囲気転換後の土の酸化還元電位（Eh）及び pH を測定した。この土と普通ポルトランドセメントを混合し、セメント改良土を作製し、7 日養生後、六価クロムの溶出試験を実施した。Eh は「土

壤養分分析法」(1970)の直接法<sup>20)</sup>で、pHは「土質試験の方法と解説」(2000)<sup>21)</sup>により測定した。

こうした周辺環境の変化をもって雰囲気転換を図ったほか、試料土に試薬を添加することで酸化・還元雰囲気の転換を図ったケースと、反対の雰囲気 of 土を混合することで酸化・還元雰囲気の移行を図ったケースについても実験を行った。試薬の添加では、酸化雰囲気から還元雰囲気の転換は、火山灰質粘性土(試料土 2)にシュウ酸第一鉄を試料土 100g あたり 10g を 20mL の水と一緒に練り込んだ。還元雰囲気から酸化雰囲気への転換は、粘性土(試料土 12)に亜塩素酸ナトリウム 6% 溶液を試料土 100g あたり 12.5mL 練り込むことによって行った。反対雰囲気の土の混合では、上の火山灰質粘性土と粘性土をそれぞれ 75 : 25、50 : 50、25 : 75 の割合で混合して雰囲気の移行を図った。図-2.3 に実験フロー、表-2.7 に実験ケースの一覧を示す。

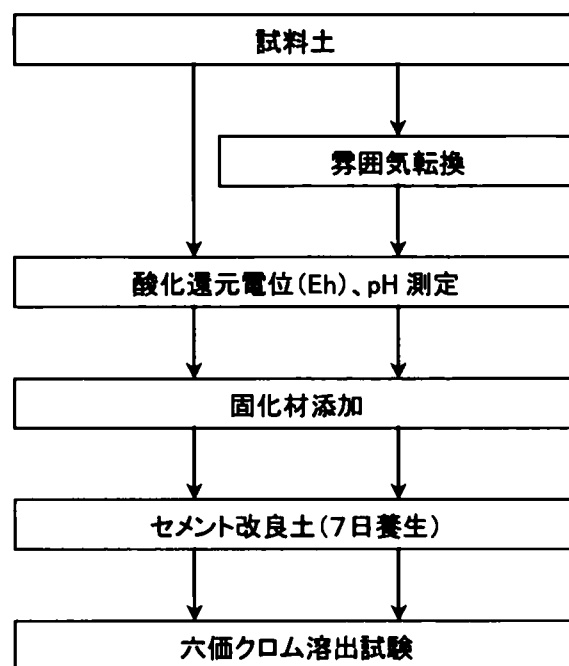


図-2.3 雰囲気転換の実験フロー

表-2.7 雰囲気転換の実験ケース

ケース	試料	雰囲気転換
CASE-1	火山灰質粘性土（三島産、試料土2）	—
	火山灰質粘性土 強制浸漬（6週間）	酸化から還元
CASE-2	粘性土（川崎産、試料土12）	—
	粘性土 恒温乾燥（1週間）	還元から酸化
	粘性土 恒温乾燥（6週間）	還元から酸化
CASE-3	腐植土（君津産、試料土9）	—
	腐植土 恒温乾燥（1週間）	不明から酸化
	腐植土 恒温乾燥（6週間）	不明から酸化
CASE-4	火山灰質粘性土（三島産、試料土2）	—
	火山灰質粘性土にシュウ酸第一鉄を添加（試料土100gあたり10g）	酸化から還元
CASE-5	粘性土（川崎産、試料土12）	—
	粘性土に亜塩素酸ナトリウムを添加（試料土100gあたり6%溶液12.5ml）	還元から酸化
CASE-6	粘性土75%+火山灰質粘性土25%	—
	粘性土50%+火山灰質粘性土50%	—
	粘性土25%+火山灰質粘性土75%	—

## （2）実験結果

周辺環境の変化による雰囲気転換を図ったケースの結果を表-2.8 に示す。還元雰囲気及び雰囲気不明から酸化雰囲気への転換を図った CASE-2、3 では、恒温乾燥後 6 週間において Eh は上昇し、CASE-3 の腐植土において六価クロム溶出量が増加した。しかし、CASE-2 の粘性土については六価クロム溶出量の変化は見られなかった。一方、酸化雰囲気から還元雰囲気への転換を図った CASE-1 では、6 週間の強制浸漬後も Eh にほとんど変化は見られず、雰囲気転換が進んでいないことが伺えたが、六価クロムの溶出量では僅かに減少が見られた。

試薬の添加による雰囲気転換および反対雰囲気の土の混合によるケースの結果を表-2.9 に示す。シュウ酸第一鉄を添加し酸化雰囲気から還元雰囲気への転換を図った CASE-4 では Eh が低下し、六価クロムの溶出が減少した。また、反対雰囲気の土を混合した CASE-6 では単一種の土であった場合の溶出傾向を相殺する形で、還元雰囲気の粘性土への酸化雰囲気の火山灰質粘性土の混合割合が増加することにより、六価クロムの溶出量が増加する傾向を示した。

表-2.8 溶出試験結果（周辺環境の変化による雰囲気転換）

ケース	試料	pH	Eh (mV)	固化材	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	六価クロム 溶出量 (mg/L)
CASE-1	火山灰質粘性土	5.7	448	普通ポルトランドセメント	280	0.16
	火山灰質粘性土 強制浸漬後（6週間）	5.6	449	普通ポルトランドセメント	280	0.13
CASE-2	粘性土	9.2	-163	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
	粘性土 恒温乾燥後（1週間）	8.6	-24	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
	粘性土 恒温乾燥後（6週間）	8.5	294	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
CASE-3	腐植土	4.8	152	普通ポルトランドセメント	200	0.05
	腐植土 恒温乾燥後（1週間）	4.9	256	普通ポルトランドセメント	200	0.04
	腐植土 恒温乾燥後（6週間）	5.3	440	普通ポルトランドセメント	200	0.10

注）<0.02は定量下限値以下であることを示す。

表-2.9 溶出試験結果（試薬の添加による雰囲気転換および反対雰囲気の土の混合）

ケース	試料	pH	Eh (mV)	固化材	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	六価クロム 溶出量 (mg/L)
CASE-4	火山灰質粘性土	5.5	290	普通ポルトランドセメント	280	0.25
	火山灰質粘性土 シュウ酸第一鉄を添加	5.6	70	普通ポルトランドセメント	280	0.06
CASE-5	粘性土	8.0	-240	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
	粘性土 亜塩素酸ナトリウムを添加	7.5	450	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
CASE-6	粘性土75%＋ 火山灰質粘性土25%	7.3	60	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
	粘性土50%＋ 火山灰質粘性土50%	7.1	150	普通ポルトランドセメント	200	<0.02
	粘性土25%＋ 火山灰質粘性土75%	6.5	220	普通ポルトランドセメント	200	0.02

注）<0.02は定量下限値以下であることを示す。



## 2. 5 火山灰質粘性土を用いたセメント改良土の溶出の原因

2.2 節で火山灰質粘性土を用いたセメント改良土が六価クロムを溶出しやすいこと、その原因としてセメント水和物の生成を阻害するアロフェン等の粘土鉱物を火山灰質粘性土が多く含有することに触れた。本節では、このアロフェン含有量と六価クロムの溶出の関係について調べる。試料土のアロフェン含有量は北川による塩酸および水酸化ナトリウムの交互溶解法で測定した<sup>22)</sup>。

表-2.10 に全国から採取した 11 試料の火山灰質粘性土の土質試験結果を示す。これらの土に表-2.11 に示す 4 種類の固化材（普通ポルトランドセメント、セメント系固化材、高炉セメント B 種、新型固化材）を 3 水準（100、200、300kg/m<sup>3</sup>）で添加し、セメント改良土を作製する。火山灰質粘性土は 5mm のフルイに通過したものを固化材とホバートミキサーにより 5 分間混合した。これを  $\phi 5.0 \times H10.0$ cm の円筒形モールドに充填し作製した供試体を湿空養生（20℃、湿度 80%）する。こうして作製したセメント改良土に対して、材齢 7 日で一軸圧縮強さと六価クロム溶出量を測定した。実験結果を表-2.12、2.13 に示す。普通ポルトランドセメントとセメント系固化材を添加したものはすべてのケースで土壤環境基準を超える六価クロムの溶出があった。高炉セメント B 種、新型固化材ではそれぞれ 33 試料中 23、8 試料で土壤環境基準を超える溶出があった。

図-2.4、2.5 はアロフェン含有量と各固化材の添加量 100kg/m<sup>3</sup> による一軸圧縮強さ及び六価クロム溶出量の関係である。アロフェンは火山灰質粘性土に含有される非結晶の粘土鉱物であり、カルシウム吸着能が大きく、セメントの水和反応を阻害すると考えられている。水和反応の進行は強度の発現として観測されるが、アロフェン含有量の多い土ではいずれの固化材を使用した場合も一軸圧縮強さは小さくなっている。アロフェン含有量と六価クロム溶出量との関係はあまり明白ではない。固化材に溶出抑制作用を持たない普通ポルトランドセメントやセメント系固化材ではアロフェン含有量が多くなると六価クロム溶出量が増加する傾向が見られる。

火山灰質粘性土を用いて作製されたセメント改良土で、普通ポルトランドセメントとセメント系固化材を添加したものは、すべて六価クロムを溶出した。このためアロフェン含有量が六価クロムの溶出に与える影響は十分に明らかにはならなかったが、火山灰質粘性土と溶出抑制作用を持たない固化材によって作製されるセメント改良土は、六価クロムを溶出するという点について非常に高い再現性を有することが確認された。

表-2.10 試料土の土質試験結果

項目 \ 試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	愛鷹(1) (赤)	愛鷹(2) (黒)	八戸	関東 (多摩)	関東 (入間)	関東 (佐倉)	関東 (沼津)	札幌	関東 (清瀬)	関東 (江戸 崎)	関東 (栗野)
土粒子の密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.663	2.723	2.704	2.771	2.780	2.706	2.763	2.614	2.725	2.741	2.775
湿潤密度(g/cm <sup>3</sup> )*1	1.3153	1.3118	1.4804	1.4501	1.4478	1.5672	1.5539	1.7506	1.3383	1.4570	1.6018
自然含水比(%)	160.5	166.2	94.2	105.9	107.0	74.2	79.0	44.0	150.4	102.5	70.3
塑性指数	57.5	92.1	14.1	39.3	76.1	44.7	31.1	10.5	17.4	118.0	31.5
液性限界(%)	155.0	194.0	72.8	114.5	150.2	112.0	101.9	42.9	128.6	202.0	90.2
塑性限界(%)	97.5	101.9	58.6	75.2	74.1	67.3	70.7	32.3	111.2	84.0	58.7
強熱減量(%)	14.3	15.7	6.9	12.8	19.3	11.6	11.5	8.1	13.2	12.2	10.6
有機物含有量(%)	1.32	1.84	0.25	0.78	2.19	1.32	0.71	0.12	1.45	0.83	1.04
アロフェン含有量(%)	71.9	69.7	23.1	31.5	66.3	43.2	45.8	22.5	64.1	44.8	31.6
pH(-)	5.9	5.7	7.4	7.1	6.6	7.3	6.3	6.2	6.8	6.0	7.0
酸化還元電位(mV)	481	483	429	454	469	439	453	453	444	459	447
土の色 *2	色相	10YR	10YR	10YR	10YR	10YR	10YR	10YR	10YR	10YR	7.5YR
	明度/彩度	3/3	4/4	6/6	4/3	4/3	4/3	4/4	4/3	4/4	3/2
	色名	暗褐	褐	明黄褐	にぶい黄 褐	にぶい黄 褐	にぶい黄 褐	褐	にぶい黄 褐	褐	黒褐
全クロム含有量(mg/kg)*3	55.5	98.3	62.7	93.9	95.4	71.4	76.1	22.7	95.2	78.2	122.1
六価クロム含有量(mg/kg)*4	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
六価クロム溶出量(mg/L)*5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

\*1: 湿潤密度は土粒子の密度および含水比から算出した計算値。

\*2: 小山正忠、竹原秀雄編著:「新版標準土色帖24版」による。

\*3: 底質調査方法(環境庁水質保全局水質管理課)に示される方法。

\*4: 平成15年3月環境省告示第19号に示される方法。&lt;0.5は定量下限値以下であることを示す。

\*5: 環境庁告示第46号法の溶出試験に準拠し、ジフェニルカルバジド吸光光度計で測定。&lt;0.02は定量下限値以下であることを示す。

表-2.11 固化材の試験結果(クロム含有量、六価クロム溶出量)

固化材	全クロム含有量 (mg/kg)	六価クロム含有量 (mg/kg)	六価クロム溶出量 (mg/L)
普通ポルトランドセメント	80	7.8	0.68
セメント系固化材	74	6.9	0.69
高炉セメントB種	55	4.3	0.51
新型固化材	48	3.1	0.36
定量下限値	5	2.0	0.02
試験方法	セメント協会標準試験方法 JCAS I-51-1981 3.6.1	セメント協会標準試験方法 JCAS I-51-1981 3.4	環境庁告示第46号 (平成3年)

表-2.12 一軸圧縮試験結果 (kN/m<sup>2</sup>)

固化材	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	1 愛鷹(1)	2 愛鷹(2)	3 八戸	4 多摩	5 入間	6 佐倉	7 沼津	8 札幌	9 清瀬	10 江戸崎	11 秦野
普通ポルトランドセメント	100	18.0	18.4	108.7	156.1	68.5	191.6	191.7	1587.6	9.8	56.4	145.3
	200	29.1	40.5	3652.6	374.2	364.6	250.4	354.2	6636.8	27.8	188.6	748.4
	300	425.2	319.7	6383.4	934.4	408.7	859.4	552.3	11062.8	387.6	292.0	770.0
セメント系 固化材	100	20.0	25.1	74.5	146.0	145.8	231.8	214.4	2065.5	23.0	86.4	99.7
	200	56.6	108.1	4160.6	561.6	372.6	526.6	456.2	5282.6	93.3	367.1	817.6
	300	1163.5	1375.8	7872.0	859.7	428.2	924.2	1806.4	9506.0	1692.7	810.0	1382.0
高炉セメントB種	100	17.7	16.7	22.0	106.9	151.2	206.4	123.5	629.3	10.0	78.6	87.4
	200	43.9	34.7	1185.3	213.2	338.5	452.3	200.1	3104.6	23.9	104.8	269.0
	300	57.3	99.8	4907.0	420.5	431.0	341.8	230.5	6745.4	65.0	335.2	778.3
新型 固化材	100	20.8	14.2	20.6	122.3	70.7	205.4	154.0	2116.4	10.4	88.7	79.8
	200	102.9	90.4	2899.8	477.7	327.4	432.6	362.8	7862.1	109.0	272.8	588.7
	300	596.7	562.5	8377.2	1161.1	502.2	630.8	661.9	13014.4	631.1	557.9	1205.5
アロフェン含有量 (%)		71.9	69.7	23.1	31.5	66.3	43.2	45.8	22.5	64.1	44.8	31.6

表-2.13 六価クロム溶出試験結果 (mg/L)

固化材	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	1 愛鷹(1)	2 愛鷹(2)	3 八戸	4 多摩	5 入間	6 佐倉	7 沼津	8 札幌	9 清瀬	10 江戸崎	11 秦野
普通ポルトランドセメント	100	0.24	0.24	0.28	0.27	0.22	0.19	0.17	0.11	0.23	0.19	0.20
	200	0.36	0.36	0.31	0.24	0.23	0.19	0.23	0.11	0.35	0.22	0.21
	300	0.35	0.38	0.28	0.21	0.15	0.15	0.18	0.13	0.24	0.20	0.18
セメント系 固化材	100	0.27	0.25	0.28	0.23	0.21	0.17	0.16	0.11	0.22	0.18	0.19
	200	0.45	0.42	0.34	0.29	0.28	0.20	0.25	0.15	0.40	0.26	0.23
	300	0.47	0.43	0.30	0.30	0.26	0.20	0.24	0.15	0.28	0.21	0.25
高炉セメントB種	100	0.03	0.05	<0.02	0.08	0.07	0.07	0.05	0.05	<0.02	0.07	0.05
	200	0.06	0.05	0.02	0.11	0.12	0.09	0.08	0.06	0.10	0.09	0.08
	300	0.13	0.20	<0.02	0.10	0.12	0.09	0.09	0.06	0.20	0.09	0.09
新型 固化材	100	<0.02	0.02	<0.02	0.03	0.05	0.04	0.04	<0.02	<0.02	0.04	0.03
	200	0.02	0.02	<0.02	0.03	0.10	0.08	0.05	<0.02	0.02	0.06	0.05
	300	0.02	0.02	<0.02	0.04	0.08	0.07	0.06	<0.02	0.02	0.08	0.07
アロフェン含有量 (%)		71.9	69.7	23.1	31.5	66.3	43.2	45.8	22.5	64.1	44.8	31.6

注) 表中の網掛け部は六価クロムの溶出量が土壤環境基準を超過したもの。

<0.02は定量下限値以下であることを示す。

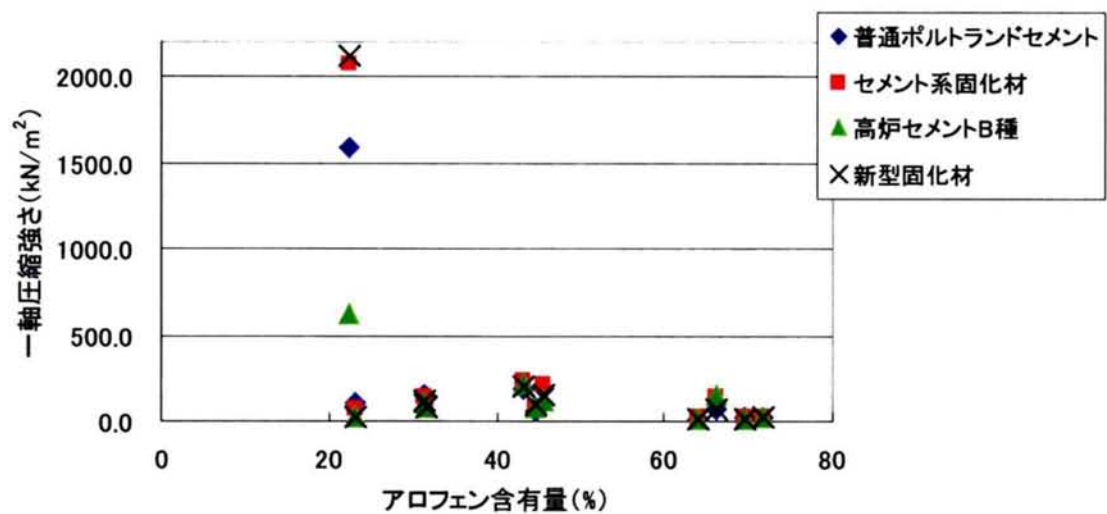


図-2.4 アロフェン含有量と一軸圧縮強さ

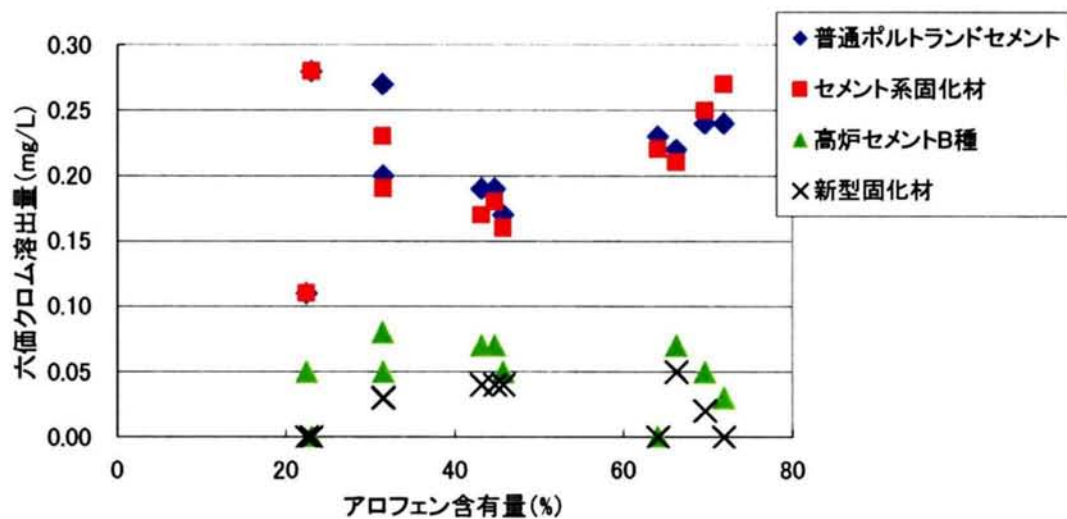


図-2.5 アロフェン含有量と六価クロム溶出量

## 2. 6 まとめ

本章ではセメント改良土から溶出する六価クロムの起源がどこにあるのかを検討した。この結果、セメント鉱物に固溶している六価クロムが水和反応時に水溶性の六価クロムとともに溶解してくることが有力な起源であることが明らかになった。また、こうした六価クロムがセメント水和物に固定されず、溶出するメカニズムについて検討した。その結果、土の粘土鉱物や有機物によるカルシウムイオンの吸着がセメント水和物の生成を阻害することが原因と考えられた。火山灰質粘性土で作製したセメント改良土が六価クロムを溶出しやすいのは、こうしたカルシウムイオンを吸着するアロフェン等の粘土鉱物を多く含有するためである。2.5節で行ったアロフェン含有量と六価クロム溶出との関係では、すべての試料土で溶出するという結果になったため、アロフェン含有量の増加とともに六価クロム溶出量が増大するという傾向は見られたが、アロフェン含有量の影響を十分に明らかにすることはできなかった。

さらに、現地から採取した土質や存在状況の異なる土と 4 種類の固化材からセメント改良土を作製し、溶出試験を行った。こうして得られた六価クロムの溶出の特徴を整理し、溶出のメカニズムと関連づけることから、溶出に関わる主要な要因として以下にあげる 3 点に要約した。

- 1) 土質によっては、セメントの水和反応を阻害するものがあるため、こうした土を用いたセメント改良土からは六価クロムが溶出する。
- 2) 固化材に含まれる還元性物質により、こうした固化材を用いたセメント改良土からは六価クロムの溶出が抑制される。
- 3) 土の持つ酸化・還元雰囲気によって、こうした土を用いたセメント改良土からの六価クロムの溶出のしやすさが違う。

このうち 1)、2)については次章のセメント改良土の配合設計時に行った六価クロム溶出試験結果においても裏付けられている。特定の土質や固化材の種類によってこうした要因による六価クロムの溶出は高い再現性を示している。3)については土の採取地、色調から推測される雰囲気の違う土による六価クロム溶出試験結果や、物理・化学的操作によって土の酸化・還元雰囲気の転換を図った実験結果から、六価クロムの溶出のしやすさに一定の傾向を示すことが明らかになった。しかしながら土の持つ酸化・還元雰囲気といった曖昧な表現を酸化還元電位などを用いた定量的な評価に置き換えることは困難であり、今後土の酸化・還元雰囲気を適切に判定することが課題である。

## 参考文献

- 1) Mori, H., Tsuneoka, N., Ohno, M. and Shibata, Y.: Leaching of Hexavalent Chromium from Cement Treated Soil, Foundations: Innovations, Observations, Design and Practice, Thomas Telford, London, pp.665-674, 2003.
- 2) 高橋茂:セメントに含まれる微量成分の環境への影響, セメント・コンクリート, No. 640, pp. 20-29, 2000.
- 3) 内川浩:セメントによる廃棄物, 汚泥中の有害物質の固定, セラミックス, 12, No. 2, pp. 103-117, 1977.
- 4) (社)セメント協会:「セメント系固化材による地盤改良マニュアル〔第二版〕」, pp. 24-26, 1994.
- 5) 嘉門雅史, 勝見武:固体系廃棄物の地盤工学的有効利用と環境影響の概況, 廃棄物学会誌, Vol. 12, No. 3, pp140-149, 2001.
- 6) 佐野良久, 北村佳則, 加藤陽一:セメントおよびセメント系安定材を用いた改良土の六価クロム溶出試験(第2報), 日本道路公団技術情報, No. 160, pp. 65-74, 2001.
- 7) Bowen, H. J. M. 著, 浅見輝男, 茅野充男訳:環境無機化学—元素の循環と生化学, 博友社, pp55-71, 1983.
- 8) Schroeder, D. C. and Lee, G. F.: Potential Transformations of Chromium in Natural Waters, Wat. Air Soil Pollut., 4, pp355-365, 1975.
- 9) Eary, L. E. and Rai, D.: Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide, Envir., Sci., Technol., Vol. 21, No. 12, pp. 1187-1193, 1987.
- 10) Rai, D., Zachara, J. M., Eary, L. E., Girvin, D. C., Moore, D. A., Resch, C. T., Sass, B. M. and Schmidt, R. L.: Geochemical Behavior of Chromium Species, Interim report EPRI EA-4544, E. P. R. I., Palo Alto, Calif., 1986.
- 11) Richard, F. C. and Bourg, A. C. M.: Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review, Wat. Res., Vol. 25, No. 7, pp. 807-816, 1991.
- 12) 寺本秀男, 鯉江七郎:超早強ポルトランドセメントクリンカー中のクロム含有相, 窒業協会誌, Vol. 83, No. 956, pp. 184-190, 1975.
- 13) Johansen V.: Solid Solution of Chromium in  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , Cement and Concrete Research, 2[1], pp. 33-42, 1972.
- 14) Bhatti, J. I.: Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use, Research and Development Bulletin RD109T, Portland Cement Association, Illinois, USA., 1995.
- 15) Xiuji, F. and Peiyu, Y.: Effect of the States of Chromium Ion on the Colour Characteristic of Doped  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , Advances in Cement Research, 3[10], pp85-88, 1990.
- 16) 山田哲司, 大山将, 嘉門雅史:重金属類汚染土壌のセメントによる固化・不溶化处理につ

いて、土と基礎, Vol.50, No. 10, pp. 10-12, 2002.

- 17) 後藤年芳, 高橋朋久: 関東ロームの安定処理について, 土質工学シンポジウム発表論文集, pp. 71-75, 1991.
- 18) 細谷俊夫: セメント系固化材と六価クロム, 材料, Vol. 51, No. 8, pp933-942, 2002.
- 19) 中田英喜, 高橋俊之: 選択溶解法と粉末X線解析法との併用によるセメント水和率の測定, セメント・コンクリート論文集, No. 53, pp. 116-120, 1999.
- 20) 土壌養分測定法委員会編: 土壌養分分析法 [第 14 版], 養賢堂, pp. 58-63, 1997.
- 21) (社) 地盤工学会: 土質試験の方法と解説 [第一回改訂版], pp. 159-165, 2000.
- 22) (社) 地盤工学会: 土質試験の方法と解説 [第一回改訂版], pp. 751-752, 2000.

### 3. セメント改良土からの六価クロム溶出試験の全国集計結果

#### 3. 1 概説

本章で扱うセメント改良土からの六価クロム溶出試験結果は、第 1 章で触れた通達等によって、配合設計時と施工後に環告 46 号試験を行うこととされたことに基づくものである。関係する省庁においても同様の措置がとられ、土木研究所においてこの溶出試験結果を全国集計することとしたものである<sup>1)</sup>。

表-3.1 に通達に基づく六価クロム溶出試験方法を示す。試験方法 1～3 は新設の改良土に対して、試験方法 4～6 は改良土の再利用に対して適用される。これに関連して、「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領（案）」が出されている。施工前に行う試験方法 1 及び 4 の供試体は配合設計時の強度試験等に使用した供試体が流用され、改良される土の土質ごとに 1 検体が溶出試験に供されることとなっている。施工後に行う試験方法 2 及び 5 は現場密度の確認あるいは一軸圧縮強さなどの品質管理のために採取した試料を用いて溶出試験を行うこととしている。試験方法 3 及び 6 は一定規模以上の工事に対して適用され、それぞれ試験方法 2 又は 5 と同じ試料で実施される。なお、上記の通達発出の一年後、平成 13 年 4 月 20 日付けで試験実施要領案の一部変更がなされ、同日以降のデータでは火山灰質粘性土を除いて試験方法 2 及び 3 の実施を要しないこととなっている。

表-3.1 六価クロム溶出試験方法一覧

対象	試料	方法	略称
セメント及びセメント系 固化材の地盤改良	配合設計材齢7日の供試体	環告46号試験	試験方法1
	施工後28日材齢の現地採取試料	環告46号試験	試験方法2
	〃	タンクリーチング試験	試験方法3
セメント及びセメント系 固化材を使用した改良土 の再利用	配合設計材齢7日の供試体等	環告46号試験	試験方法4
	施工後28日材齢の現地採取試料	環告46号試験	試験方法5
	〃	タンクリーチング試験	試験方法6



通達に基づく溶出試験の目的とするところは、

- 1) 配合設計時（試験方法 1 又は 4）において、土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のない土と固化材の組合せ及び配合を選定し、この組合せ及び配合で施工する。
- 2) こうして施工されたセメント改良土が土壤環境基準を満足することを品質管理に用いられる試料等（試験方法 2 及び 3 又は 5 及び 6）で確認するものである。

試験実施要領案の一部変更では、新設の改良土（試験方法 1～3）について、1)で選定された土と固化材の組合せ及び配合を用い、適切に施工されたものは土壤環境基準を確実に満足することが確認されたことから、2)の実施を要しないとされたものである。但し、火山灰質粘性土については、その配合設計時等での溶出試験において、溶出頻度、溶出濃度ともに他の土質と比較して高いことから一部変更の対象から除外されている。

本章ではこれらの全国集計された溶出試験結果を固化材の種類、土質別に整理し、分析することにより、第 2 章で述べたセメント改良土からの六価クロム溶出のメカニズムや溶出の特徴が裏付けられることを検証する。また、試験方法 2 及び 3 を不要とし、施工前に行う試験方法 1 のみで施工後のセメント改良土からの六価クロム溶出の有無も含めて判定することの妥当性について考察する。さらに溶出頻度及び溶出濃度の高い火山灰質粘性土について、試験方法の扱いで他の土質と差別化する必要性について検討する。

### 3. 2 集計結果による溶出のメカニズムと特徴の検証

#### （1）収集試料

試料は平成 12 年 4 月から平成 15 年 3 月までの 3 年間にわたり、国土交通省直轄工事、農林水産省直轄工事、及び日本道路公団工事について全国より収集した。収集したデータは合計 1,611 現場から 3,695 試料におよんだ。

表-3.2 に地域ブロック別のセメント改良土に使用された土質、固化材の種類を試料数で示す。数字は配合設計時及び施工後の溶出試験の合計で示している。新潟県は北陸、長野県は関東に含まれている。九州は沖縄県を含んでいない。深層改良、浅層改良の区分は深層混合処理工法によるもののようにより地表からかなりの深さまでを固化材と原地盤土とを強制的に混合し、強固な地盤や柱列杭を形成するものを深層改良とし、安定処理工法によるもののようにより表層から固化材を混入したり固化材と混合した改良土を敷設して形成するものを浅層改良とした。深層改良ではその試料の半数が関東ブロックから収集されている。浅層改良は全国的に分散している。使用される固化材としてはセメント系固化材と高炉セメント B 種がほぼ拮抗している。新型固化材の使用も増えている。

なお土質分類は土質材料の工学的分類体系<sup>2)</sup>に基づいたが、データの制約によりその大分類と中分類が混在する形の分類となった。

表-3.2 地域ブロック別の土質、固化材の種類(試験方法 1, 2, 4, 5)

地域 ブロック	土質の種類								固化材			
	深層改良				浅層改良							
	砕石等	礫質土～シルト	粘性土等	火山灰質土等	砕石等	礫質土～シルト	粘性土等	火山灰質土等	普通ポルトランドセメント	セメント系固化材	高炉セメントB種	新型固化材
北海道	0	110	63	0	8	156	52	27	63	106	232	15
東北	0	28	40	2	39	89	45	1	21	114	89	20
北陸	7	23	25	0	13	42	61	2	17	88	43	25
関東	3	468	305	68	47	148	97	18	132	324	485	213
中部	2	55	26	2	27	92	64	0	16	134	69	49
近畿	2	60	53	0	5	116	78	6	14	151	97	58
中国	2	72	33	0	27	72	23	0	24	96	107	2
、四国	8	63	45	14	38	55	111	0	9	228	89	8
九州	7	99	132	24	23	90	160	22	17	250	268	22
計	31	978	722	110	227	860	691	76	313	1491	1479	412

表-3.3 土質の違いによる六価クロムの溶出状況(試験方法 2, 5)

土質の分類	深層改良		浅層改良	
	全試料数	環境基準を超過した試料数	全試料数	環境基準を超過した試料数
砕石等	13	0 (0%)	58	2 (3%)
礫質土～シルト	285	4 (1%)	200	0 (0%)
粘性土等	218	0 (0%)	235	0 (0%)
火山灰質土等 [うち火山灰質粘性土]	36 [36]	0 (0%) [0(0%)]	21 [19]	0 (0%) [0(0%)]
合 計	552	4 (0.7%)	514	2 (0.4%)

## (2) 現地に施工されたセメント改良土の溶出試験結果

現地に施工されたセメント改良土からの溶出試験結果を表-3.3 に示す。この溶出試験結果は試験方法 2 及び 5 に相当する。また施工されたセメント改良土は、施工前の溶出試験(試験方法 1 又は 4)で六価クロムの溶出が土壤環境基準を超えない土と固化材の組合せ及び配合として選定されたものである。土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のあった試料数は深層改良、浅層改良とも全試料数の 1% 以下であった。施工前の溶出試験によって選定された土と固化材の組合せ及び配合が適切であったことを示している。

### (3) 施工前の溶出試験結果

前項のセメント改良土は、施工前の溶出試験によって土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のない土と固化材の組合せ及び配合によって施工されている。この施工前に行われた六価クロムの溶出試験結果（試験方法1及び4）を表-3.4に示す。2,629試料のうち132試料について土壤環境基準を超える六価クロムの溶出が見られた。表中の網掛けは土壤環境基準を超える六価クロムの溶出があった土と固化材の組合せを示す。土と固化材の組合せのほぼ半数において土壤環境基準を超える溶出が見られることがわかる。また、土と固化材の組合せによって溶出頻度に顕著な差が見られた。図-3.1はこれら溶出試験結果を六価クロムの溶出濃度別に見たものである。土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のあった試料は全体の5%程度で、その溶出濃度は概ね0.06～0.30mg/Lの範囲のものが多く、最大で0.85mg/Lであった。

表-3.4 六価クロムの溶出試験結果（試験方法1, 4）

土質の分類	固化材の種類	普通ポルトランドセメント	セメント系固化材	高炉セメントB種	新型固化材
砕石等	岩	—	0/5	0/8	—
	砕石	0/5	2/11	0/57	0/9
	砕石+砂質土	—	—	0/6	—
	砕石+砂	0/2	—	0/19	0/1
	礫	0/7	2/16	0/28	0/13
礫質土～シルト	礫質土	0/25	3/41	0/76	2/22
	砂	7/37	1/139	2/143	0/32
	砂質土	6/31	10/217	4/150	2/46
	粘性土～砂質土	—	—	0/7	—
	シルト	4/41	5/125	2/176	0/45
粘性土等	粘性土	10/47	13/348	6/282	0/83
	有機質土	3/10	5/80	3/46	2/36
	高有機質土	—	0/25	1/3	—
火山灰質土等	シラス+砕石	—	—	5/8	2/2
	火山灰質砂	—	3/4	0/4	0/1
	火山灰質砂質土	—	—	0/1	0/1
	火山灰質粘性土	12/14	10/36	0/27	5/31
計		132/2629			

注) 数字は土壤環境基準を超えた試料数/全試料数

表中の網掛け部は土壤環境基準を超える試料のあった組合せ

—は該当するデータのなかった組合せ

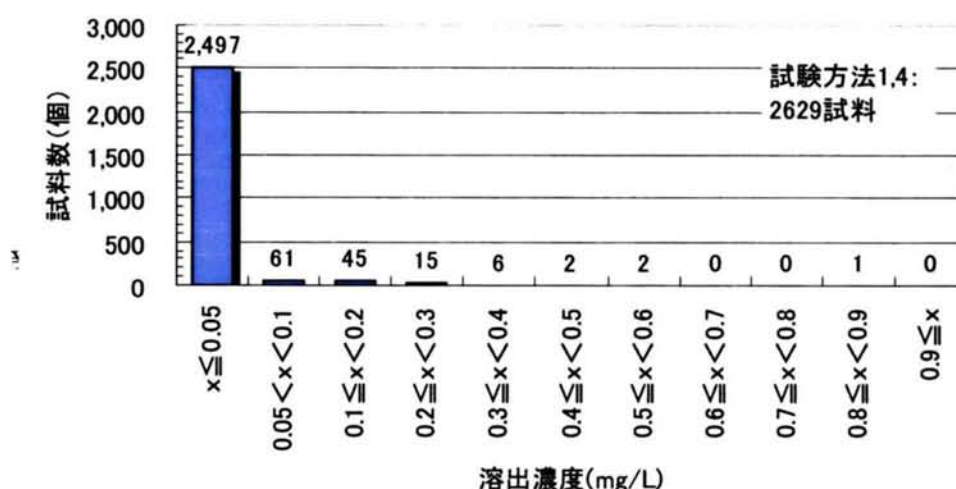


図-3.1 施工前の溶出試験における溶出量値の頻度分布

注) 同一現場で行った複数試料の結果を含む。

#### (4) 溶出のメカニズムと特徴の検証

表-3.5、3.6 は、これらの結果を固化材の種類、土質の違いによる六価クロムの溶出状況として整理したものである。固化材による溶出傾向をみてみると、普通ポルトランドセメントを用いた場合に土壤環境基準を超える試料の割合が 19%と最も高く、高炉セメントB種が2%と最も低い。還元性物質を含む固化材では六価クロムの溶出が抑制されていることがわかる。土質による溶出傾向では、火山灰質粘性土が土壤環境基準を超えて溶出する割合が高く、また溶出濃度も他の土質と比較して高くなっている。これは前章の溶出メカニズムで述べたように、火山灰質粘性土のカルシウムイオン吸着能が高いためセメントの水和反応が阻害され、水和生成物に六価クロムが固定されないためと考えられる。さらに、火山灰質粘性土について固化材別に見ると、表-3.4 に示すように普通ポルトランドセメントではそのほとんどで六価クロムを溶出する。固化材に溶出を抑制する作用がない場合、確実に溶出することから、火山灰質粘性土では上の溶出メカニズムで説明される現象の再現性が高く、溶出メカニズムの推定が正しいことを示唆している。

表-3.7 は試料採取位置の違いによる六価クロムの溶出割合を整理したものである。地下水位以深から採取された試料について全試料に対する土壤環境基準を超えた溶出試料の割合は地下水位以浅のそれより低いことがわかる。本集計では、土のもつ酸化・還元雰囲気の判定に関連する情報として土の採取地が地下水位以深又は以浅であったかの情報のみであるが、傾向としては還元雰囲気にあると考えられる土で作製されたセメント改良土からの六価クロムの溶出は、酸化雰囲気にあると考えられる土で作製されたセメント改良土よりも溶出しにくいといえる。

表-3.5 固化材の種類による六価クロムの溶出状況（試験方法 1, 4）

固化材	全試料数	土壤環境基準を超えた 試料数	土壤環境基準を超えた 溶出濃度の平均値 (mg/L)
普通ポルランドセメント	219	42 (19%)	0.15
セメント系固化材	1047	54 (5%)	0.17
高炉セメント B 種	1041	23 (2%)	0.08
新型固化材	322	13 (4%)	0.09
計	2629	132 (5%)	0.14

表-3.6 土質の違いによる六価クロムの溶出状況（試験方法 1, 4）

土質	全試料数	土壤環境基準を超えた 試料数	土壤環境基準を超えた 溶出濃度の平均値 (mg/L)
砕石等	187	4 (2%)	0.08
礫質土～シルト	1353	48 (4%)	0.15
粘性土等	960	43 (4%)	0.11
火山灰質土等 [うち火山灰質粘性土]	129 [108]	37 (29%) [27(25%)]	0.18 [0.21]
計	2629	132 (5%)	0.14

表-3.7 試料の採取位置の違いによる六価クロムの溶出状況

試料採取位置	全試料数	土壤環境基準を超えた 試料数
地下水位以深	1,179	37 (3.1%)
地下水位以浅	1,114	58 (5.2%)
不 明	336	37
合 計	2,629	132

図-3.2 は溶出のあった 132 試料について、固化材別に固化材の添加量に対して溶出した試料数とその溶出濃度の平均値を示したものである。溶出した試料数では、いずれの固化材においても固化材添加量が  $100\text{kg/m}^3$  付近と  $300\text{kg/m}^3$  付近で溶出試料数がピークをもつ傾向を示している。固化材添加量の少ないところでの溶出は、強度の発現が十分でなく水和物組織の緻密化による封じ込めが進んでいないことによる影響がより貢献し、固化材添加量の多いところでの溶出は水和生成物の形成が十分でなくセメント水和物に固定されない影響がより貢献していると推測されるが、その検証は十分できていない。平均溶出濃度については明らかな傾向は見られなかった。溶出濃度が添加量に依存しないことは、上の 2 つの溶出メカニズムが複合的に作用していると考えることと矛盾しない。

さらに、火山灰質粘性土を対象に個々のデータでこの固化材添加量による溶出傾向について検証した。図-3.3 は、火山灰質粘性土について、土壤環境基準を超えて溶出しなかった試料も含めて固化材別に固化材添加量と六価クロム溶出濃度の関係を整理したものである。固化材添加量は  $30\sim 400\text{kg/m}^3$  の範囲でほぼ均等に使用されている。すべての固化材で溶出試験が行われており、108 試料中 27 試料で土壤環境基準を超える六価クロムの溶出が見られた。高炉セメント B 種では溶出するものはなかった。固化材添加量と溶出試料数の関係は、固化材添加量が  $100\text{kg/m}^3$  付近と  $300\text{kg/m}^3$  付近で溶出試料数が多くなる傾向を示している。また、固化材添加量が増加するに従って六価クロムの溶出濃度は増加する傾向が見られるが、添加量と六価クロムの溶出濃度の相関は低いといえる。

以上のことがらを第 2 章であげたセメント改良土からの六価クロムの溶出に関わる要因に関連させて再整理する。

- 1) 土質によってセメントの水和反応を阻害し六価クロムを溶出することについては、火山灰質粘性土による溶出が他の土質と比べて明らかに高いことから確認された。さらに溶出メカニズムに関係する、①水和生成物による置換固溶と表面吸着、②水和物組織の緻密化による封じ込め、の発現の判別についてはセメント添加量による溶出傾向の差からその推測は可能であったが、十分な検証はできなかった。
- 2) 固化材に含まれる還元性物質により、六価クロムの溶出が抑制されることについては、高炉セメント B 種で溶出する頻度が普通ポルトランドセメントと比較して明らかに低いことから確認された。
- 3) 土の持つ酸化・還元雰囲気によって六価クロムの溶出のしやすさが違うことについては、地下水位以深と以浅から採取された土の溶出頻度の違いからその傾向は見られたが、データ上の制約から土の雰囲気を確認できておらず、十分に検証されたとはいえない。

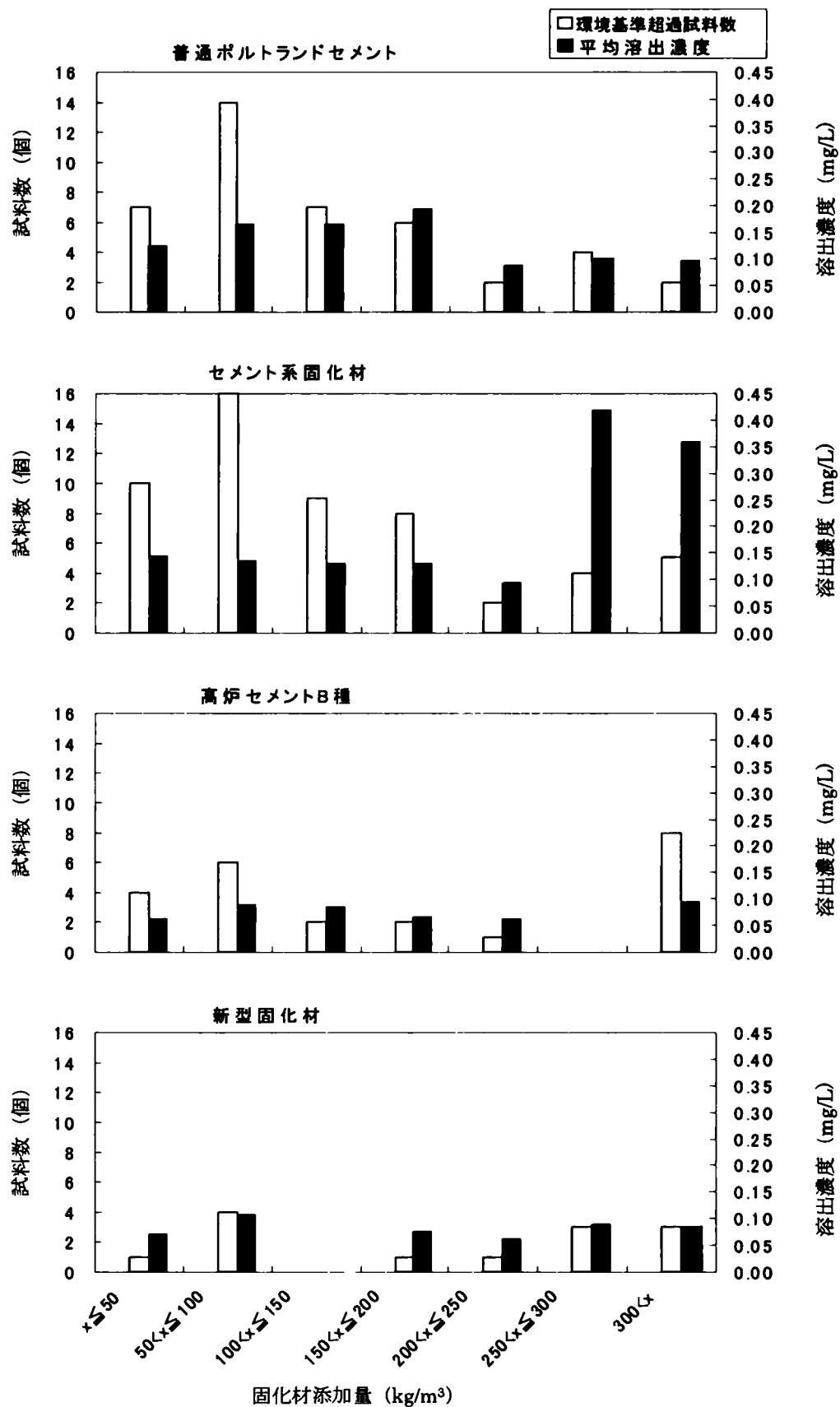


図-3.2 固化材添加量による六価クロム溶出試料数と平均溶出濃度

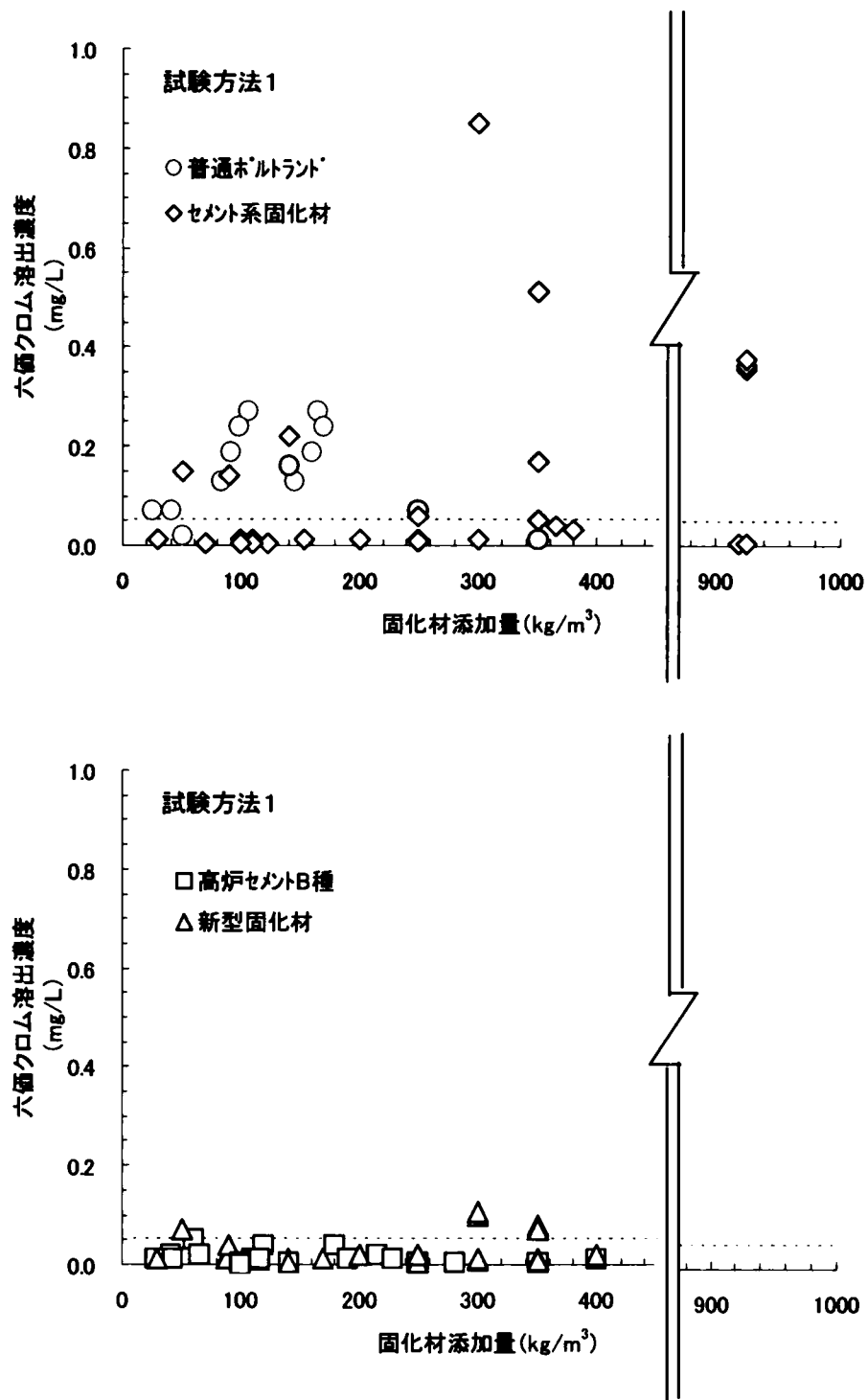


図-3.3 火山灰質粘性土の固化材添加量による溶出傾向



### 3. 3 試験方法の代表性についての考察

#### (1) 試験方法の役割

ここでは施工前の溶出試験（試験方法 1）の実施によって施工後の溶出試験（試験方法 2 及び 3）が不要とされることについて考察する。前節の施工前の溶出試験結果では固化材の種類や土質の違いによって六価クロムの溶出傾向に差のあることが明らかになった。しかしながら、表-3.4 に見られるように種々の土と固化材の組合せにおいて六価クロムの溶出するケースが見られ、特定の土と固化材の組合せをもって溶出の可能性がないと断定することは困難であった。従って施工前の溶出試験によって溶出の有無を判定することが必要とされている。施工後の溶出試験は、施工前の溶出試験に対する確認の意味を持つが、施工前後で溶出試験結果が変わる可能性としては、材齢や養生環境の違いによるほか、土と固化材が配合設計に使用したものと現地で施工したものとの間で、土の採取位置や固化材の出荷ロットの違いから、微妙に異なるといった排除が困難な理由が考えられる。一方、施工前の溶出試験結果によって施工後の溶出試験結果を代表させる合理性を担保するためには、同一試料の材齢の違いによる溶出試験結果が大きく相違せず、土壤環境基準を満足するかどうかといった尺度での判定の同一性が確保される必要がある。

#### (2) 試験方法による溶出の相違

第 2 章でセメント改良土の材齢の経過に伴う六価クロムの溶出量の変化について検討した。室内試験結果では材齢によって溶出量に大きな変化は見られなかった。特に材齢 7 日で溶出のなかった試料土は材齢 28 日以降でもほとんど溶出するものはなかった。このことから、施工前の溶出試験結果（材齢 7 日相当）と施工後の溶出試験結果（材齢 28 日相当）で同等の値が得られることが推測される。

表-3.3 は、施工前の溶出試験（試験方法 1）で土壤環境基準を超える溶出のなかった固化材を用いてセメント改良土を施工し、施工後の溶出試験（試験方法 2）を行った結果を示している。1つの現場で複数の試料が溶出試験に供されているため、現場数では 558 現場のうち 2 現場を除いて施工後の溶出試験で土壤環境基準を超える溶出がなかった。この 99.6% を超える信頼性から、施工前の溶出試験によって施工後のセメント改良土からの六価クロムの溶出の有無を判定することは十分に合理的であると考えられる。溶出のあった 2 現場の再調査では、①試験方法 1 の値が土壤環境基準を僅かに下回る程度であった固化材が使用され、施工時に固化材の添加量が 2 割増しとなっていたこと、②試験方法 1 で使用された土と違った土質の土からの溶出（試験方法 2）であったこと、が確認されており、試験方法 1 に基づき適切に施工されなかった結果であり、試験方法の代表性の問題ではないことが判明した。

以上のことから、試験方法 1 と試験方法 2 による溶出の有無の判定の同一性は極めて高く試験方法 1 によって代表させることの合理性が認められる。判定が変わる要因としては、

両試験に供される土と固化材について、その試料の同一性を確保するといった作業上の課題によるところが大きいといえる。

### (3) 火山灰質粘性土についての試験方法による溶出の相違

表-3.3 からわかるように、火山灰質粘性土も他の土質と同様に施工前の溶出試験（試験方法1）で土壤環境基準を超えない固化材を用いてセメント改良土を施工したものは、施工後の溶出試験（試験方法2）でも土壤環境基準を超えるものではなく、施工前の溶出試験によって施工後のセメント改良土からの六価クロム溶出の有無を判定することは十分に合理的である。一方、表-3.6 に示すように、火山灰質粘性土では溶出頻度、溶出濃度とも他の土質と比較して高い傾向にある。このため、火山灰質粘性土について試験方法1と2の相関性をさらに詳細に検証した。

図-3.4 は土壤環境基準を満足する配合設計で施工されたものについて、試験方法1、2による六価クロムの溶出濃度を比較したものである。同一現場で固化材や添加量を変え複数の配合設計が用いられているため、試験方法1、2の対応のある試料数としては51試料となった。3試料で試験方法2の値が試験方法1を上回ったが、いずれも土壤環境基準を超えるものではなく、試験方法1による溶出の有無の判定が試験方法2においてもすべて有効であった。従って、施工前の溶出試験（試験方法1）の実施によって施工後の溶出試験（試験方法2及び3）を不要とするかどうかについての火山灰質粘性土の取扱いは、その施工前と施工後の溶出試験結果の同一性の問題よりむしろ、溶出頻度や溶出濃度が他の土質より高いことについての判断によっている。

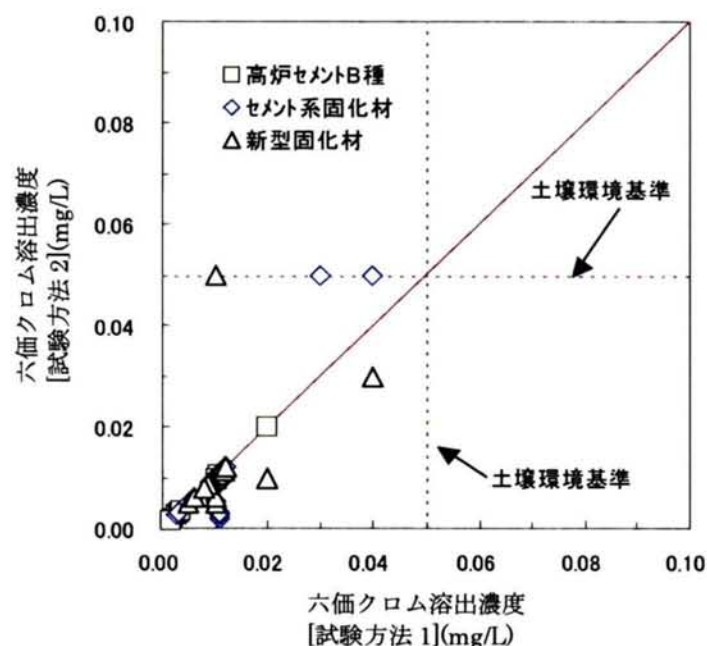


図-3.4 試験方法1と試験方法2の六価クロム溶出濃度の関係（火山灰質粘性土）

### 3. 4 まとめ

本章では、第 2 章で推論したセメント改良土からの六価クロム溶出のメカニズムや溶出に関わる要因について、実際の現地での試験結果を分析することによって検証した。この結果、次のことが確認された。

- 1) 火山灰質粘性土で作製されたセメント改良土は他の土質と比較して六価クロムの溶出頻度が高い。
- 2) 還元性物質を含む固化材を使用したセメント改良土からは六価クロムが溶出しにくい。
- 3) 還元雰囲気を持つと考えられる地下水位以深の土で作製されたセメント改良土は酸化雰囲気を持つと考えられる地下水位以浅の土で作製されたものより六価クロムの溶出頻度が低い。

いずれも第 2 章の推論を裏付けるものである。同時に溶出の特徴として以下のことが明らかになった。

- 4) 土と固化材の組合せによって溶出頻度に顕著な差が見られる。また六価クロムの溶出は種々の土と固化材の組合せで見られ、溶出のない組合せを特定することは困難である。
- 5) 現地のセメント改良土からの六価クロムの溶出濃度は室内試験で得た値と同じレベルであり、その最大値は土壤環境基準値を一桁上回る程度である。
- 6) 施工前の溶出試験（若い材齢）で溶出のなかったセメント改良土は、施工後の溶出試験（材齢を経過）でもほとんど溶出することはない。

以上の結果は、施工前の配合設計時の試料による溶出試験の必要性和、その試験結果で土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のなかった土と固化材の組合せを使用することによって土壤環境基準を満足するセメント改良土が施工される蓋然性が極めて高いことを示している。今後新たに施工されるセメント改良土では六価クロムを溶出しないものとする対策が必要とされるが、通達に基づく六価クロムの溶出試験による安全性の確認は妥当な対策であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 恒岡伸幸，森啓年，大野真希，小橋秀俊：セメント改良土に起因する六価クロムの溶出の特徴，土と基礎，Vol. 51，No. 11，pp. 41-43，2003.
- 2) （社）地盤工学会：土質試験の方法と解説〔第一回改訂版〕，pp. 215-221，2000.

## 4. セメント改良土から溶出した六価クロムの周辺地盤における挙動

### 4. 1 概説

過去に施工されたセメント改良土の現場からサンプリング調査を行い、改良土及びその周辺地盤について六価クロムの溶出試験を行った。その結果、改良土から土壤環境基準を超える六価クロムの溶出が確認された箇所においても、周辺土壌や地下水からは土壤環境基準を超える六価クロムの溶出が確認されなかった<sup>1)</sup>。

この理由として、改良土の周辺土壌や地下水が持つ六価クロムの吸着・還元作用（周辺地盤の影響軽減作用）によって、セメント改良土から溶出した六価クロムが土壌に吸着し移動を抑制されることや、六価クロムが安定した三価クロムに還元されることなどがあげられる。特にセメント改良土から溶出する六価クロムは改良土の中ではセメントに起因する高い pH 環境中に存在するが、改良土の外では pH が低下するとともに、吸着・還元作用を受けやすくなると考えられる<sup>2), 3), 4), 5)</sup>。

ここではまず、サンプリング調査結果を、Eh（酸化還元電位）－pH 関係図に整理し、サンプリング試料の六価クロム溶出試験結果に、セメント改良土と周辺土壌との pH 等の変化が与えた影響の説明を試みた。さらに、こうしたセメント改良土から溶出する六価クロムが周辺土壌によりその移動を抑制される状況についてカラム通水実験によって再現するとともに、バッチ試験によって吸着・還元効果の経時的な変化を測定することによって、周辺土壌の吸着・還元作用について考察した。

### 4. 2 既設改良土及びその周辺土壌、地下水の調査結果

過去に施工されたセメント改良土及びその周辺土壌をサンプリングし、環告 46 号試験を行った。また、同時に周辺地下水を採取して水質分析を行った。表-4.1 にサンプリング試料の概要を示す。サンプリング調査は北海道と四国を除く全国 34 箇所で実施し、そのうち 10 箇所は深層改良工法、残りの 24 箇所は浅層改良工法で施工されていた。表-4.2 にセメント改良土から土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のあった 6 箇所の溶出試験結果を示す。この 6 箇所は調査時において施工後 2 年以内のセメント改良土で、道路建設に伴う比較的規模の大きな改良工事であった。施工はいずれも浅層改良工法によるもので、地下水位より浅いところに存在していた。これら 6 箇所の現場を含め、改良土の側方及び下方の直近で採取した土壌や地下水では環境基準を超える六価クロムの溶出は確認されなかった。

表-4.1 サンプルング試料の概要

地域 ブロック	土質の種類						固化材		
	深層(10 現場)			浅層(24 現場)					
	礫質土 ～シルト	粘性 土等	火山灰 質土等	礫質土 ～シルト	粘性 土等	火山灰 質土等	普通ポルト ランドセメント	セメント系 固化材	高炉セメント B 種
北海道									
東北	1	2		1	2	1	1	6	
北陸					2			2	
関東	4	2		2	3	1	4	7	1
中部		1			1	2	2	2	
近畿				3	1		2	1	1
中国					3			2	1
四国									
九州					2				2
計	5	5	0	6	14	4	9	20	5

表-4.2 土壌環境基準を超えた過去に施工された改良土（6 現場）

No.	地域	工種	対象土質 〈含水比、土の色〉	固化材	溶出試験に よる改良土 の六価クロ ム濃度	周辺土壌、 地下水から の検出状 況 *1	周辺土壌および地下水 の採取位置の関係
1	東北	浅層	レキ質土(碎石, 山砂 混合) 〈w=10%, 色=茶褐色〉	セメント 系 固化材	0.068～ 0.095 (mg/L)	0.005 未満 (mg/L)	土壌:改良土側方直近 地下水:(20m)*2
2	関東	浅層	火山灰質粘性土 〈w=125%, 茶褐色〉	セメント 系 固化材	0.11～0.12 (mg/L)	0.02 未満 (mg/L)	土壌:改良土側方直近 地下水:(10m)*2
3	中部	浅層	火山灰質粘性土 〈w=90%, 褐色〉	セメント 系 固化材	0.89～0.92 (mg/L)	0.02 未満 (mg/L)	土壌:改良土下方直近 地下水:下 1.3m
4	中部	浅層	火山灰質粘性土 〈w=20～90%, 褐色〉	セメント 系 固化材	0.17～0.21 (mg/L)	0.02 未満 (mg/L)	土壌:改良土側方直近 地下水:近傍に確認で きず
5	関西	浅層	粘性土(小石混り粘性 土) 〈w=40%, 黄灰色〉	セメント 系 固化材	0.06～0.09 (mg/L)	0.01 未満 ～0.02 (mg/L)	土壌:下 0.2,0.6,0.9, 1.6,2.9m 地下水:下 1.35,1.5m
6	中国	浅層	粘性土 〈w=20%, 黄褐色〉	セメント 系 固化材	0.094～ 0.150 (mg/L)	0.005 未満 (mg/L)	土壌:改良土側方直近 地下水:近傍

\*1: 実施した分析機関により、定量下限値は異なる。

\*2: ( )内は改良土からの地下水水位の距離を示し、地下水が改良土から離れているため地下水の分析を実施していない。

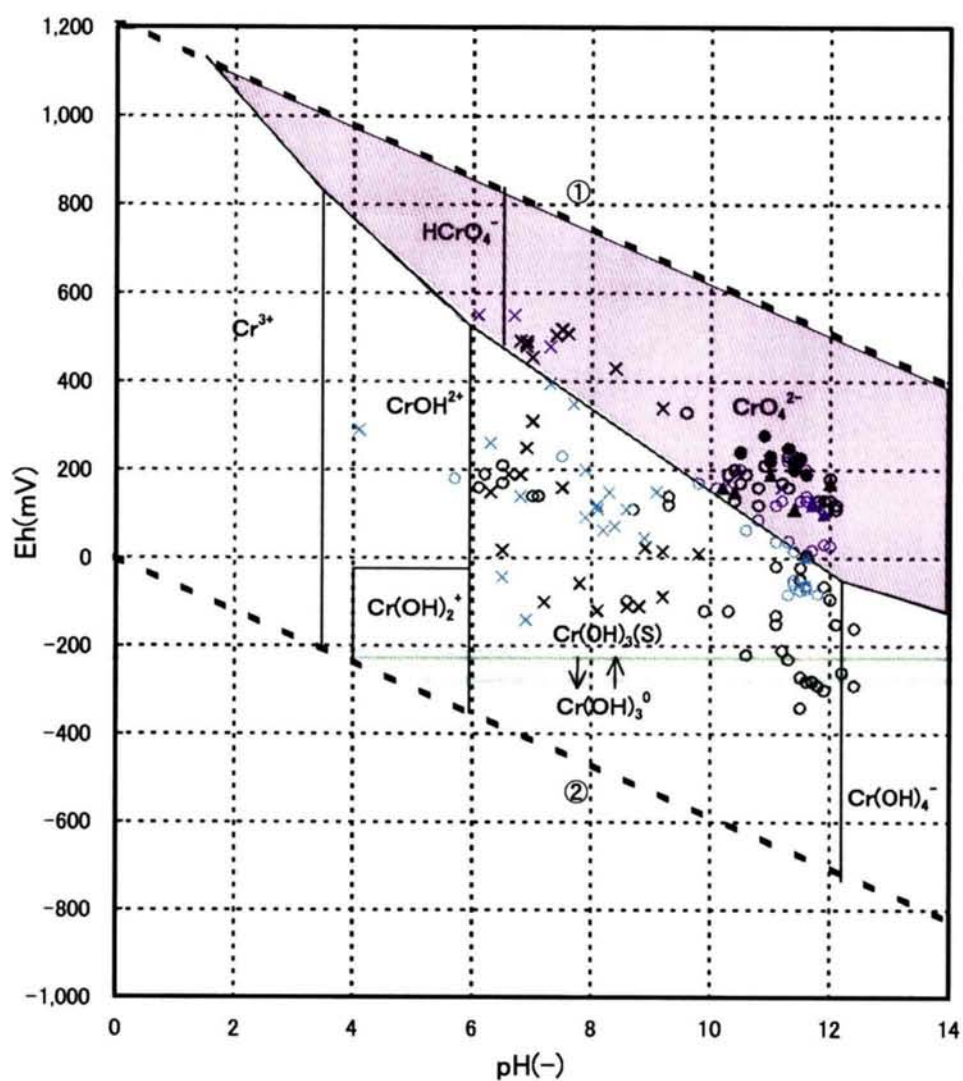
図-4.1 は水溶性のクロムの存在状態を Eh-pH 関係図に示したものである。この図は Rai et al. (1986) が求めたクロムの熱力学平衡定数を使って Richard and Bourg (1991) が作図したものである<sup>2), 3)</sup>。点線で示す安定領域の上限と下限は水の安定領域である。クロムは一般の環境下では、三価と六価が主要な価数状態であり、それぞれの安定領域を持つ。

この図に先ほどの 34 箇所でサンプリングを行ったセメント改良土及び周辺土壌の Eh、pH 値をプロットした。Eh は「土壌養分分析法」(1970)の直接法<sup>6)</sup>で、pH は「土質試験の方法と解説」(2000)<sup>7)</sup>により測定した。セメント改良土から六価クロムが検出された試料は pH が高く、六価クロムの安定領域にプロットされた。一方、周辺土壌はセメント改良土に比べて pH が低く、三価クロムの安定領域にプロットされた。

図-4.1 は三価クロムと六価クロムが、ある地下水環境下で酸化還元作用や吸脱着作用を受ける結果、一定の平衡状態に達することを示している。こうしたことから、セメント改良土から溶出した六価クロムが浸透水とともに周辺土壌に移行した場合、次のような環境変化の下で挙動するものと推測される。

- 1) 六価クロムが検出されたセメント改良土の中では、クロムは六価クロムとして安定して存在する化学環境 (Eh-pH 環境) にある。
- 2) 六価クロムはセメント改良体に浸入した雨水などの浸透水により溶出し、浸透水とともに周辺地盤に移行するが、セメントに起因する浸透水の高い pH は周辺地盤の低い pH、土壌によるアルカリ分の吸着、炭酸ガスによる中和などのため pH が低下する<sup>8), 9)</sup>。
- 3) このような環境変化に伴い、クロムの酸化還元状態が新たな平衡状態に移行する。つまり、pH が低下することにより、六価クロムはより高い Eh でないと安定して存在する領域からはずれることになる。一般的に周辺地盤では、六価クロムは三価クロムに還元されやすい状態になる。
- 4) また、三価クロムに還元されない場合でも、pH が低下することによって六価クロムは周辺土壌に吸着されやすくなる<sup>2)</sup>。
- 5) こうしたことから、セメント改良土から溶出した六価クロムが周辺地盤に移行したとしても、周辺地盤で吸着・還元作用を受け、周辺地盤では六価クロムが溶出しにくくなる。

上記 3) の六価クロムが三価クロムに還元される化学反応は、二酸化マンガンのような酸化剤が作用する特殊なケースを除き、通常の酸化還元状態では不可逆的反応と考えられ、還元によって生成した三価クロムは吸着あるいは沈殿する<sup>2)</sup>。一方 4) の六価クロムのままで周辺土壌に吸着される過程は、土粒子表面へ物理的に吸着するものや正に帯電した土粒子表面への吸着が中心であり、可逆的反応と考えられる<sup>10), 11)</sup>。以下の節において、セメント改良土から溶出した六価クロムが周辺土壌の吸着・還元作用を受けその移動を抑制されること、周辺土壌の違いにより吸着・還元作用の発現に違いがあることを検証する。



<p>凡 例</p> <p><span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: #f8d7da; border: 1px solid #c6c8ca;"></span> : 六価クロムの安定領域</p> <p><span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: #fff3cd; border: 1px solid #ffee58;"></span> : 三価クロムの安定領域</p> <p>--- ① : 水の安定領域上限</p> <p>--- ② : 水の安定領域下限</p> <p>× 周辺土壌(全点不検出)</p> <p>○ セメント改良土不検出</p> <p>▲ セメント改良土基準以下</p> <p>● セメント改良土基準超過</p> <p>マークの青色は地下水位以下</p>	<p>試料の採取場所</p> <p>改良土: 改良体内</p> <p>周辺土壌: 改良土の下方または側方の直近～3mの範囲</p> <p>分析方法</p> <p>六価クロム</p> <p>「平成3年環境庁告示第46号」</p> <p>水素イオン濃度(pH)</p> <p>「土質試験の方法と解説」</p> <p>第3編、第2章</p> <p>酸化還元電位(Eh)</p> <p>「土壌養分分析法」養賢堂</p> <p>5.2.1 直接法</p>
--	--

図-4.1 サンプル試料の Eh-pH 関係図



#### 4. 3 周辺地盤における六価クロムの捕捉

##### (1) カラム通水実験

セメント改良土から溶出した六価クロムが浸透水とともに周辺地盤に拡散する状況をカラム通水実験で再現する。この実験は成形体の試料に溶媒を接触させ、有害物質の溶出を促すもので、実際の溶出挙動に近いとされている<sup>12)</sup>。実験は内径10.4cmの亚克力製カラムに改良土及び未改良土を充填し、ポンプにより純水を一定流量（通水速度0.1mL/min、0.5mL/min）で下方から通水した。このカラム通過水のpHを測定するとともに、通水開始初期は一定時間ごとに通過水を採水し、その後は濃度変化を確認しながら任意の時間間隔で採水した。採水液については、土粒子の懸濁が確認されなかったので、ろ過操作を行わずジフェニルカルバジド吸光光度法により六価クロム濃度を測定した。実験の概略を図-4.2に示す。実験ケースは表-4.3に示すとおりであり、セメント改良土のみを充填したCASE-1、4と、セメント改良土から溶出した六価クロムが拡散する地盤を見立てて、美浦産の砂質土（CASE-2、5）もしくは改良土に使用したのと同じ火山灰質粘性土（CASE-3、6）を改良土の下流側に充填したケースとした。カラムに充填した改良土および未改良土の材料を表-4.4、未改良土の土質試験結果を表-4.5に示す。改良土は火山灰質粘性土にセメント系固化材を300kg/m<sup>3</sup>の割合で配合して作製し、7日養生後の環告46号試験結果で六価クロムの溶出濃度は0.89mg/L及び0.38mg/Lであった。両者の値の差は改良土の作製時期の違いによる。

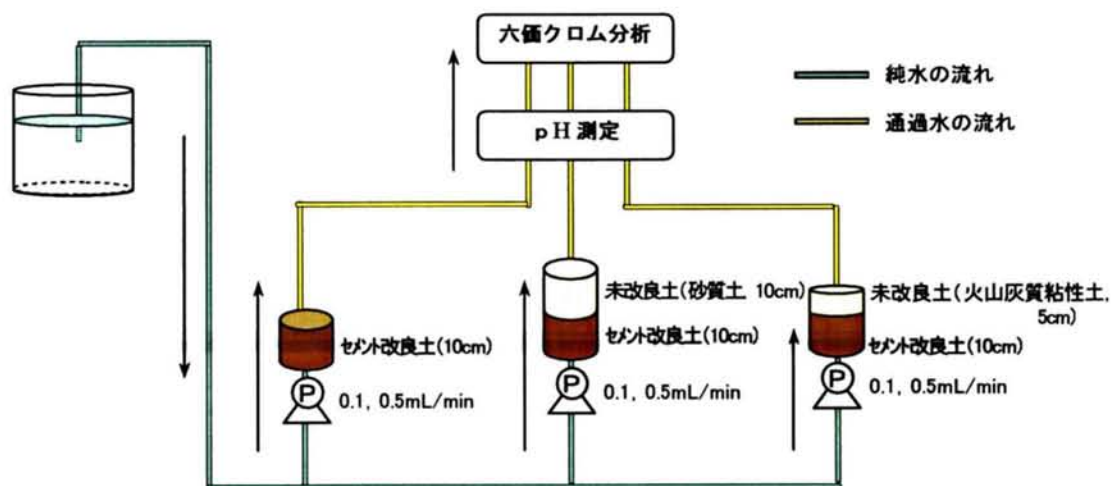


図-4.2 カラム通水実験概略図

表-4.3 カラム通水実験ケース

ケース	充填改良土			充填未改良土			通水方法(注入側)
	長さ	充填密度(湿潤)	六価クロム溶出濃度	長さ	充填密度(湿潤)	種類	
CASE-1	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	なし	—	—	0.1mL/min(下方)
CASE-2	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	10cm	1.7g/cm <sup>3</sup>	砂質土(美浦産)	0.1mL/min(下方)
CASE-3	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	5cm	0.8g/cm <sup>3</sup>	火山灰質粘性土	0.1mL/min(下方)
CASE-4	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.38mg/L	なし	—	—	0.5mL/min(下方)
CASE-5	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.38mg/L	10cm	1.7g/cm <sup>3</sup>	砂質土(美浦産)	0.5mL/min(下方)
CASE-6	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.38mg/L	5cm	0.8g/cm <sup>3</sup>	火山灰質粘性土	0.5mL/min(下方)

表-4.4 カラム充填材料

充填材料	含水比(%)	六価クロム溶出濃度(mg/L)	調製方法など
改良土	65.0 88.5	0.89 0.38	火山灰質粘性土(2mm フルイを通過)にセメント系固化材を 300kg/m <sup>3</sup> の割合で配合(粉体添加). 7 日間養生後, 2mm フルイを通過させる. Cr(VI)の溶出濃度は 7 日養生後に測定.
未改良土(砂質土(美浦産))	3.2	<0.02	
未改良土(火山灰質粘性土)	135.0	<0.02	改良土に用いた火山灰質粘性土(2mm フルイを通過)

注) <0.02 は定量下限値以下であることを示す。

表 - 4.5 試料土の土質試験結果

項 目		砂質土(美浦産)	火山灰質粘性土
土粒子の密度(g/cm <sup>3</sup> )		2.671	2.766
粒度試験	礫 分/2-75mm (%)	6	3
	砂 分/75 μ m-2mm (%)	91	22
	シルト分/5-75 μ m (%)	3	41
	粘土分/5 μ m 未満 (%)	0	34
土の pH		5.1	5.7
強熱減量(%)		1.4	14.0
有機物含有量(%)		0.7	2.6

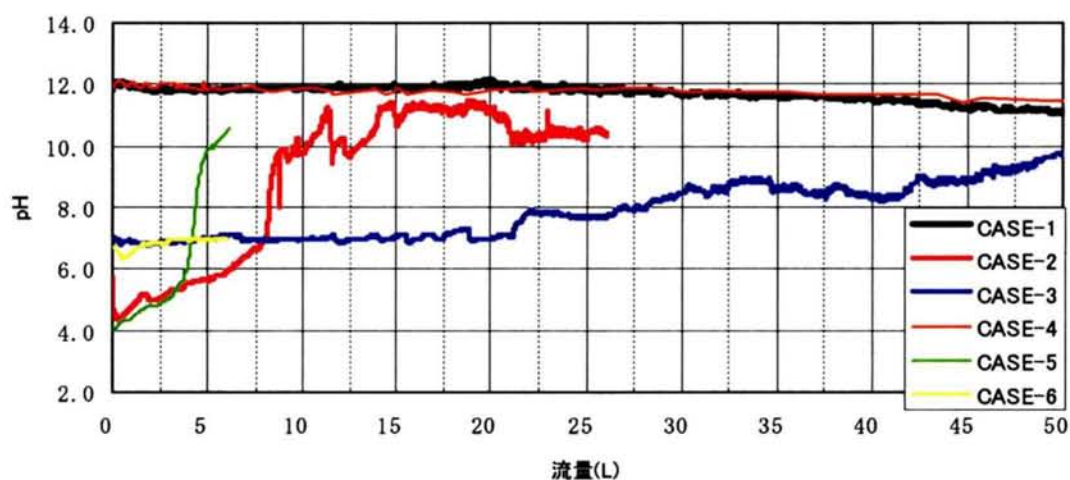


図-4.3 カラム実験結果 (pH)

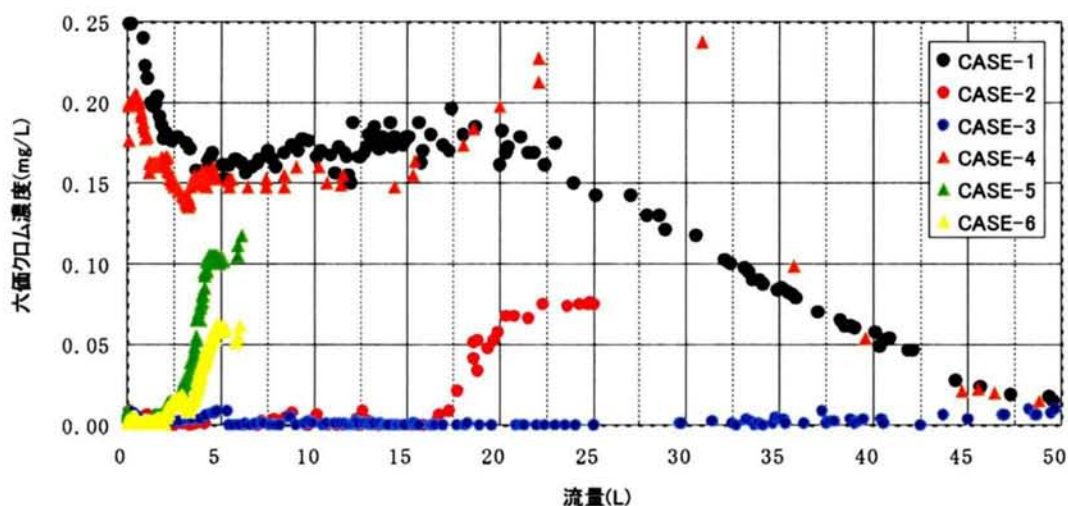


図-4.4 カラム実験結果 (六価クロム)

## (2) 実験結果

カラム通過水のpH及び六価クロム濃度の通過水量に対する変化を図-4.3、4.4に示す。改良土のみのCASE-1は通水開始直後から六価クロムの溶出があり、pHもセメントに起因するアルカリのため、12という高い値を示した。CASE-2の場合、通水開始から17L通水までは通過水から六価クロムの溶出はなかった。17L通水以降、六価クロム濃度が上昇しており、これに先行してpHも上昇している。このように未改良土の通過水から一定流量の通水の後、六価クロム濃度が初めて検出される状況を、以降「破過」と呼ぶこととする。また、カラム通過水が未改良土を通過することによって通過水の六価クロム濃度が減少するが、この濃度の減少に相当する六価クロム量を未改良土に「捕捉された」と呼ぶこととする。26L通

水時点で通水を止め、未改良土部分を均等厚さで切り出し、六価クロムの環告46号試験を行った。切り出す前に通水を止めたカラムの下流側を下にして、24時間自然排水により充填土から通過水を排除した。その後切り出した試料を風乾した。このため、切り出し試験では通水中に捕捉された六価クロムと自然排水及び風乾中に捕捉された六価クロムが混在することになるが、通過水量が通水終了後の充填土中の間隙水量を大きく上まわっており、影響は小さいと考えられる。26L通水時点でCASE-1から累積で4.4mgの六価クロムが溶出しておりCASE-2で破過以降の六価クロム溶出量を差し引き、CASE-2の未改良土に捕捉された六価クロム量は3.9mgと推定される。CASE-3の場合、通水開始から54L通水（CASE-1の通過水から六価クロムの溶出がほぼ終了）まで六価クロムの溶出はなかった。CASE-3についても同じく未改良土部分を切り出し、六価クロムの環告46号試験を行った。CASE-3の未改良土に捕捉された六価クロム量は6.1mgと推定される。

図-4.5に切り出した未改良土の溶出試験結果を示す。切り出し幅は10mmである。CASE-2の場合、ほとんどの部分で未検出またはごくわずかに検出されただけであった。pHは全長にわたって初期の5から10に上昇した。CASE-3の場合、改良土の近くで六価クロムが検出されたが、改良土から離れるに従って、その濃度は低下した。

両者の通水実験の結果を比較すると、CASE-3の火山灰質粘性土はCASE-2の砂質土の半分の長さで砂質土より大きな六価クロムの捕捉能力を有することがわかった。表-4.6に示すように、乾土100g当たりではCASE-3の火山灰質粘性土は4.2mg、CASE-2の砂質土は0.3mgの六価クロムを通水終了までに捕捉している。切り出し試験結果では、CASE-2の砂質土は捕捉した六価クロムがほとんど再溶出しなかったが、CASE-3の火山灰質粘性土は改良土に近い部分で捕捉した六価クロムの再溶出が見られた。CASE-3の再溶出した量は全捕捉量の2%程度であった。

同様の実験を、カラム通過水の通水速度を5倍の0.5mL/minと変えて実施した場合のカラム実験結果および切り出し試験結果を図-4.3、4.4、4.6に示す。CASE-4、5、6はそれぞれCASE-1、2、3の通水速度を変えたものに相当する。なお、改良土の六価クロム溶出濃度は0.38mg/Lと異なるが、図-4.4のCASE-1、CASE-4を比較するとわかるように、未改良土に負荷される通過水の六価クロム濃度はほぼ同じ値であることがわかる。改良土通過水の六価クロム濃度は改良土の環告46号試験による六価クロム溶出濃度に関係なく、初期の通過水においてほぼ一定の値をとると報告されている<sup>13)</sup>。

これらのケースでは、通水速度を速くすることによってCASE-5、CASE-6ともに3L通水付近で破過した。なお、通水量からCASE-5、6に供給された六価クロム量は1.0mgと推定され、CASE-2、3に供給された量の4分の1から6分の1程度である。図-4.6のCASE-5の切り出し幅は20mmである。CASE-5の砂質土ではCASE-2と同様にほとんど再溶出はなかった。一方、CASE-6の火山灰質粘性土ではCASE-3と同様に改良土に近い部分で再溶出がみられ、改良土から離れるに従ってその溶出濃度は低下するという同様の傾向を示したが、溶出濃度は通水速度が大きいCASE-6がより大きな値を示した。なお、CASE-2とCASE-5及びCASE-3とCASE-6の比

較では、自然排水及び風乾中に捕捉された六価クロムの切り出し試験結果への寄与は砂質土及び火山灰質粘性土でそれぞれ同等に現れると推測されるため、その影響は相殺されると考えられる。表-4.6に示すように、CASE-6の再溶出した六価クロム量は全捕捉量の51%程度であった。これはCASE-3の切り出しを通水開始から368日(54L通水)でおこなったのに対し、CASE-6では8日(6L通水)で実施しており、CASE-3では土壌の六価クロム捕捉後の経過時間が長期に亘り、六価クロムが再溶出しない状態になったことによる影響と考えられる。

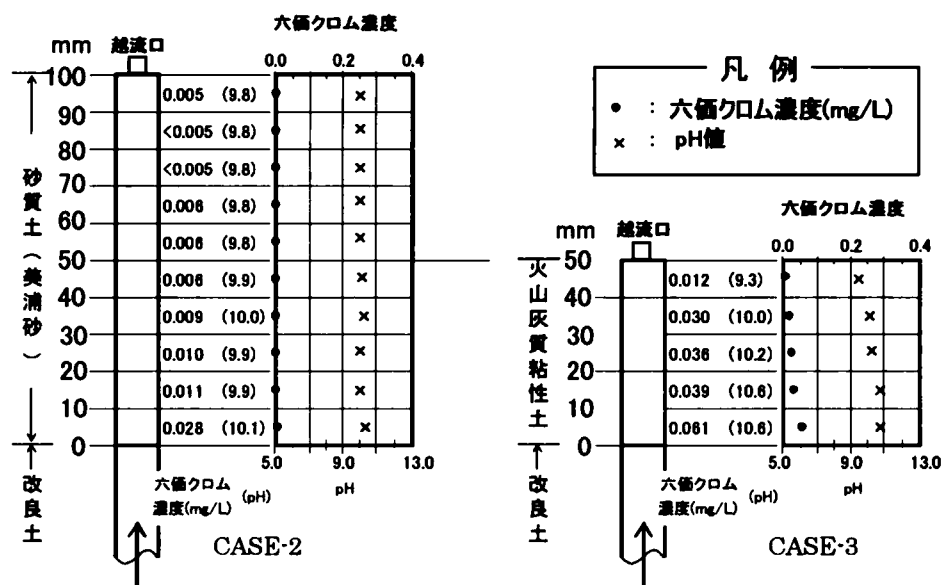


図-4.5 通水後の未改良土の六価クロム溶出試験結果 (0.1mL/min)

表-4.6 通水後の未改良土の六価クロム捕捉量と再溶出量

ケース	通水量 (L)	六価クロムの捕捉量 (mg)	乾土 100g 当たりの捕捉量 (mg)	再溶出量 (mg)	再溶出率 (%)
CASE-2	26	3.86	0.28	-	-
CASE-3	54	6.07	4.20	0.12	2
CASE-5	6	0.74	0.05	-	-
CASE-6	6	0.89	0.62	0.45	51

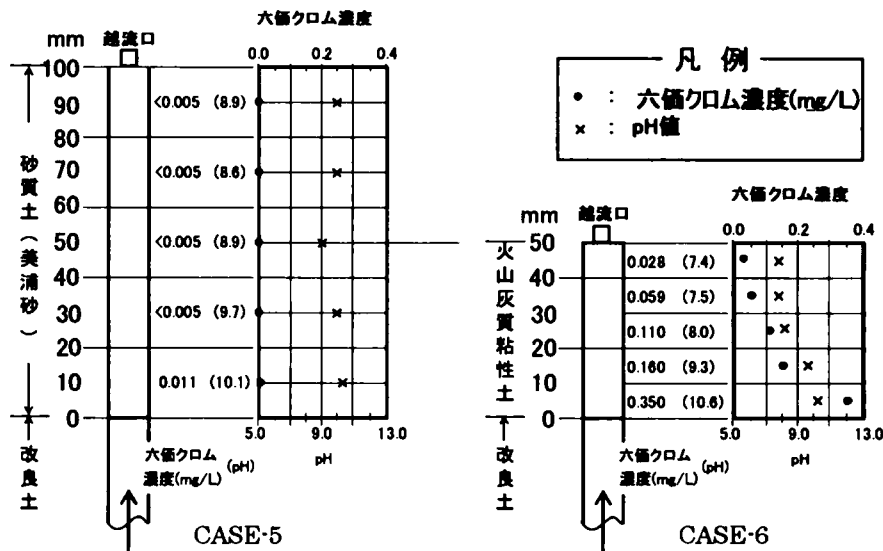


図-4.6 通水後の未改良土の六価クロム溶出試験結果 (0.5mL/min)

### (3) 六価クロム捕捉効果の考察

カラム通水実験により、次のようなことが検証された。これらは4.2節で推測した六価クロムの周辺地盤における挙動と矛盾しないものであった。

- 1) 未改良土中は改良土よりpHが低いものの、アルカリ分が絶えず改良土から供給されることにより初期のpHより高いpH環境になった。また、改良土のみのカラム実験では通水初期から通過水中に六価クロムの溶出があったが、改良土の下流側に未改良土を充填したケースでは一定期間六価クロムの溶出はなく、六価クロムは未改良土中に捕捉された。従って改良土の周辺に存在する未改良土には、改良土から溶出するアルカリを中和するとともに六価クロムを捕捉する能力があることが確認された。
- 2) 通水速度を低下させることにより未改良土を通過した通過水から六価クロムが破過するまでの未改良土の六価クロム捕捉量が増加した。言い換えれば、改良土から一定の濃度で六価クロムが溶出する場合、溶出速度（通水速度）が遅く個々の土壌と通過水の接触時間が長くなることにより、より多くの六価クロムが短い移動距離のなかにある土壌に捕捉されたことを示す。このことは土壌から見れば、短期間に大きな負荷を受ける場合よりも小さな負荷が長期間にわたる場合のほうが大きな捕捉効果を発揮することになる。
- 3) 砂質土は火山灰質粘性土より六価クロムを捕捉する効果は劣ったが、捕捉した六価クロムは環告46号試験で再溶出しなかった。一方、火山灰質粘性土の持つ捕捉効果は砂質土より優れていたが、再溶出のあるものを含んでいた。六価クロムの捕捉効果を再溶出

する「弱い吸着」、再溶出しない「強い吸着または還元作用」に分類すると、土質により持っている捕捉効果の違いをより端的に示すことができると思われる。主として、吸着や還元により発現したと考えられる捕捉効果は、粘土鉱物や土壌有機物の質や量の違いにより異なり、本実験では、アロフェンなどの粘土鉱物に富み有機物含有量の多い火山灰質粘性土で捕捉効果が高い結果となった。

- 4) 火山灰質粘性土の通水速度が遅いケース (0.1mL/min) では、通水速度が早いケース (0.5mL/min) と比較して、環告46号試験で再溶出する六価クロムが減少した。この理由として、沖積土に吸着した六価クロムが溶出試験によって溶出することのない強い吸着に移行または三価クロムに還元されるといったことが報告されており<sup>14)</sup>、有機物による強い吸着および還元作用は比較的時間をかけて発現することから<sup>15)</sup>、十分な接触時間が与えられることで、火山灰質粘性土にも同様の現象が生じていると考えられることが挙げられる。

なお、ここでは環告46号試験による再溶出の有無によって、弱い吸着と強い吸着に分類した。この溶出試験結果の持つ科学的意味合いは曖昧であるが、溶出試験方法が実際の状況を模擬することを意識していることから<sup>16), 17)</sup>、弱い吸着は浸透水の浸入により脱着と吸着を繰り返し移動をするもの、強い吸着はそれがないものと考えられることができる。また、こうした溶出試験により溶出する土壌中の金属の形態は、水中に溶解しやすい順に交換態、炭酸塩結合態、鉄・マンガン吸着態、有機物結合態、及び残さと分類<sup>18)</sup>した中で、ほぼ交換態であるといわれており<sup>19)</sup>、この交換態が弱い吸着に分類できると考えられる。周辺地盤で強い吸着に移行した六価クロムと三価クロムに還元された六価クロムは、今回の実験および分析手法では区別できない。平均的な土壌中には70mg/kgの全クロムが含まれているとされており<sup>20)</sup>、そのほとんどは三価クロムと考えられる。周辺地盤で強い吸着または還元作用を受けた六価クロムは溶出試験で検出されず、この全クロム成分に包含されることになる。

再溶出のなかった砂質土に対して、再溶出のあった火山灰質粘性土による捕捉効果の一部は弱い吸着であると分類した。これは六価クロムの移動を抑制する効果となるが、六価クロムが周辺地盤で検出されないためには強い吸着に移行するかまたは三価クロムに還元されることが必要である。従って、火山灰質粘性土の周辺地盤における六価クロムの吸着・還元作用を論じる際に、上記4)の接触時間の差による影響は重要な意味を持つ。次節では、周辺土壌における六価クロムの吸着・還元作用に時間が与える影響についてバッチ試験を用いて検証した。

なお、通水速度の0.1mL/minは一日の降雨量に換算すると17mm/dayに相当する。通水終了までに年間平均降雨量を大きく上回る通水量を与えており、現実の条件と比べてかなり厳しい実験条件といえる。実際の地盤では表面流出や蒸発散があり、年間降雨量に相当する流量が浸透するには長期間を要し、セメント改良土中の六価クロムが短期間に全て溶出するような状況は考えられない。したがって、セメント改良土から一部の六価クロムが長期



間にわたって僅かずつ断続的に溶出するような状況では、周辺地盤における吸着・還元作用は溶出した六価クロムを捕捉する十分な効果を発揮するものと考えられることから、4.2節の調査結果を裏付けるものと考えられる。

#### 4. 4 土壌中の六価クロムの減衰

##### (1) バッチ試験

セメント改良土から溶出した六価クロムの周辺地盤内での挙動（土壌中での吸着や還元作用による六価クロムの減衰）をバッチ試験で検証する。実験は試料土と試薬により調整した六価クロム溶液を十分に混合し、設定時間毎にpH、Ehおよび六価クロム濃度を測定した。設定時間は5、10分、1、3、6時間、1、3、7日、1、6ヶ月、1年とした。混合後の試料土と六価クロム溶液は、設定時間の短い5、10分の試料は攪拌子により、1、3、6時間は振とうにより、1、3、7日のものは回転により混合状態を維持し、1、6ヶ月、1年は静置とした。混合状態を維持する方法の違いによる影響を見るため、設定時間1、7日の試料は静置でも実施した。なお、5、10分の試料を除き、還元作用に及ぼす空気中の酸素の影響を無くすためにそれぞれの試料の余剰空間は窒素により置換するとともに、外部からの酸素の供給の無いよう密封した。六価クロムの変化量は設定時間に達した試料を0.45  $\mu$ m-MFを用いて固液分離し、液相中の六価クロム濃度をジフェニルカルバジド吸光光度法にて測定した。実験フローを図-4.7に示す。実験に用いた試料土のなかで追加した粘性土（霞ヶ浦産）の土質試験結果および実験ケースの条件は表-4.7、4.8に示す通りである。試料土としてはカラム通水実験で使用したのと同じ美浦産の砂質土および火山灰質粘性土と、湖沼の底泥であり有機物含有量も高いことから還元性があると考えられる霞ヶ浦産の粘性土のあわせて3試料土を試験に供した。試料土の役割はカラム通水実験における未改良土のそれに相当する。カラム通水実験では改良土から通過水に溶出する六価クロムを負荷として与えたが、ここではアルカリ性で安定とされるクロム酸 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) のカリウム塩より5mg/Lに調整した六価クロム溶液を用いた。5mg/Lの濃度は次のように考え採用した。試料土（自然含水比）と六価クロム溶液の固液比はその混合のしやすさから1:1としたが、0.5mg/Lの濃度の六価クロム溶液を固液比を1:10として混合した場合と試料土に負荷される六価クロム量は同じである。一方、環告46号試験で0.5mg/Lの六価クロム溶出濃度を持つ改良土（乾土）は1:10の固液比で0.5mg/Lの濃度の六価クロム溶液に置き換わる。すなわち、試料土（自然含水比）に負荷した六価クロム量は同重量の環告46号試験で0.5mg/Lの六価クロム溶出濃度を持つ改良土（乾土）から溶出する六価クロム量に相当すると考えることができる。従って、試料土に負荷される六価クロム量としてはカラム通水実験の場合とレベル的には類似した条件となることから採用した。設定時間と混合方法等の概略を表-4.9に示す。



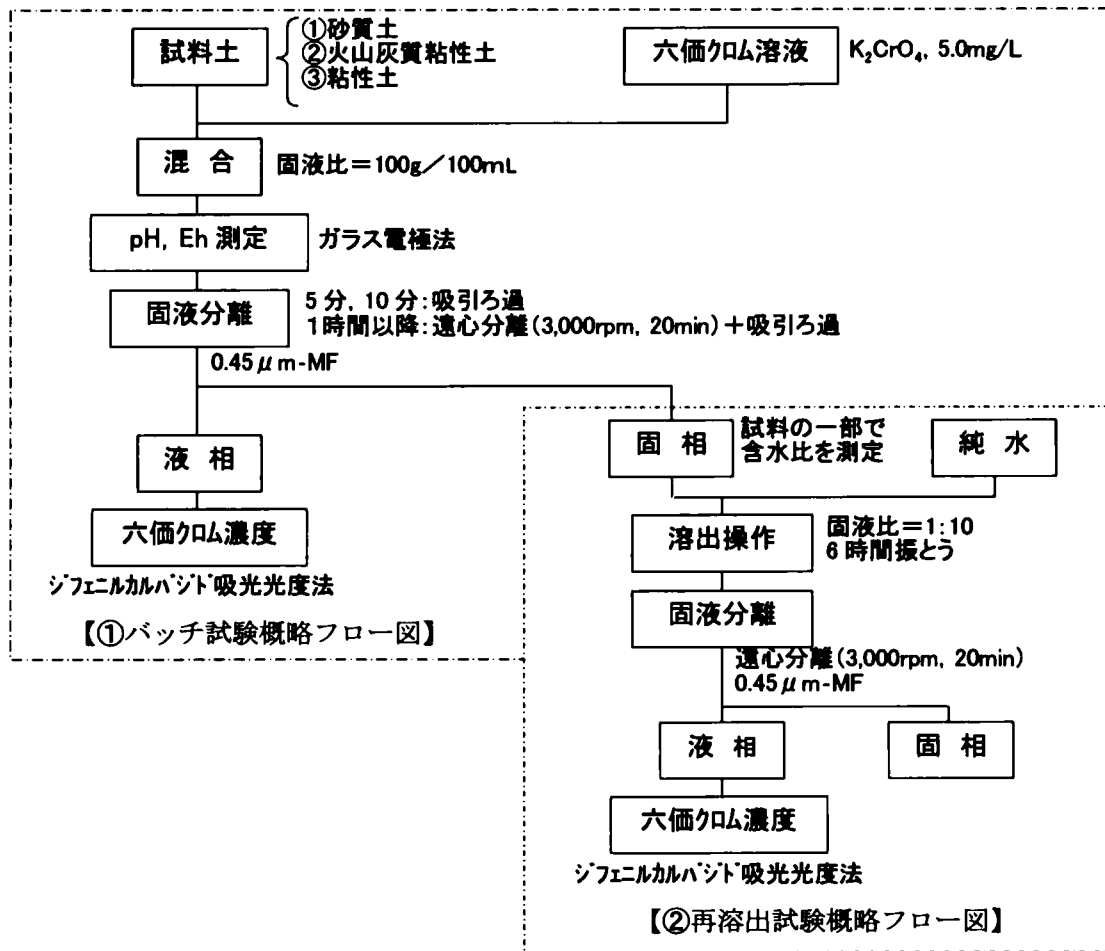


図-4.7 バッチ及び再溶出試験概略フロー図

表 - 4.7 試料土の土質試験結果

項 目		粘性土 (霞ヶ浦産)
土粒子の密度 (g/cm <sup>3</sup> )		2.542
粒 度 試 験	礫 分/2-75mm (%)	0
	砂 分/75 $\mu$ m-2mm (%)	2
	シルト分/5-75 $\mu$ m (%)	46
	粘土分/5 $\mu$ m 未満 (%)	52
土の pH		6.6
強熱減量 (%)		18.5
有機物含有量 (%)		3.4

表-4.8 実験条件

ケース	試料土:固 *1	六価クロム溶液 :液	固液比 *2	設定時間 *3
1	砂質土(美浦産)	5.0mg/L	100g/100mL	5, 10 分, 1, 3, 6 時間, 1, 3, 7 日, 1, 6 ヶ月, 1 年
2	火山灰質粘性土			1, 3, 6 時間, 1, 3, 7 日, 1, 6 ヶ月, 1 年
3	粘性土(霞ヶ浦産)			1, 3, 6 時間, 1, 3, 7 日, 1, 6 ヶ月, 1 年

\*1: 試料土は自然含水比(保管状態)で使用した。

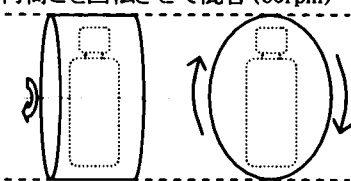
\*2: 試験時の各試料土の含水比が異なるので、固液比一定とした場合には、ケースにより乾土当たりの六価クロム量に差が生じる。

付表 試料土毎の六価クロム量

試料土	含水比 (%)	六価クロム量(mg/100g-試料土)	
		湿潤土当たり	乾土当たり
砂質土	4.0	0.50	0.52
火山灰質粘性土	84.0		0.92
粘性土	187.6		1.44

\*3: 火山灰質粘性土及び粘性土は、遠心分離により検液(液相)を得るために、設定時間の短い条件(5, 10 分)は実施不能。

表-4.9 設定時間と混合方法

設定時間	混合方法	備 考
5, 10 分	攪拌子により所定時間攪拌 (試料土:砂質土のみ)	攪拌子設置のため容器上部の窒素ガスによる置換は実施不可
1, 3, 6 時間	ポリエチレン製容器を用い、振とう回数を毎分約 200 回、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下とした振とうによる混合	ヘッドスペースの余剰空間は窒素ガスによる置換を実施
1, 3, 7 日	ポリエチレン容器を円筒の中に横向きで入れ、円筒ごと回転させて混合(60rpm) 	ヘッドスペースの余剰空間は窒素ガスによる置換を実施
1, 7 日, 1, 6 ヶ月, 1 年 (再溶出試験実施)	ポリエチレン製容器を用い、恒温・恒湿室(20℃, 80%以上)で所定時間まで静置	ヘッドスペースの余剰空間は窒素ガスによる置換を実施

## (2) 試験結果

試験結果を図-4.8に示す。時間の経過とともに液相中の六価クロム濃度が減少していることがわかる。固相への吸着または還元作用の区分は明らかではないが、吸着は短時間に完了すること、還元作用には還元性無機物質により速やかに発現する還元作用（速効性）と土壤有機物、微生物及び土壤環境に起因する比較的緩やかに発現する還元作用（遅効性）がある<sup>2), 21), 22)</sup>ことから、6時間までを速効性の吸着・還元作用、1日以降を遅効性の還元作用と区分して試験結果を整理することとした。

火山灰質粘性土や砂質土では速効性の吸着・還元作用が見られ、火山灰質粘性土の方が砂質土よりもその作用は大きかった。両者とも長期的な六価クロムの減少傾向がみられ、遅効性の還元作用が僅かであるが発現していると思われる。一方、今回の実験に用いた粘性土（霞ヶ浦産）では、速効性の吸着・還元作用は火山灰質粘性土や砂質土より劣るものの、土壤有機物に起因すると考えられる遅効性の還元作用の発現により六価クロムの濃度は1日経過後、急激に減少し定量下限値以下となった。混合状態を維持する方法の違いによる影響では、砂質土と粘性土が回転による混合に比較し静置による反応で時間的な遅れが見られた。

今回の試料土は自然含水比の状態等で等しい重量を試料として用いたため、乾土ベースでは表-4.8の付表に示すように砂質土、火山灰質粘性土、粘性土の順に単位重量あたりに供給される六価クロム量は多くなる。火山灰質粘性土と砂質土に供給される単位重量あたりの六価クロム量は、カラム通水実験の低速での通水においてそれぞれの未改良土の乾土の単位重量あたりに供給された通過水中の六価クロム量と比較して、火山灰質粘性土で5分の1強、砂質土で2倍弱となっている。

また、各試料の時間経過毎のEh-pH値を表-4.10に示す。これらを図-4.1のEh-pH関係図にプロットすると火山灰質粘性土が速効性の吸着・還元作用の時間帯において六価クロムの安定領域にある他は、三価クロムの安定領域にプロットされた。ただし静置では、砂質土の1日、火山灰質粘性土の1日～6ヶ月で六価クロムの安定領域にプロットされた。静置によって、初期のクロム酸による六価クロムの安定領域にとどまる影響がより長く継続していることが伺える。言い換えれば、土による違いはあるが、反応時間の経過や土と六価クロム溶液の混合によって試料の三価クロムの安定領域への移行が促進されることになる。

カラム通水実験での未改良土と同様にバッチ試験の固相について、固相に吸着または還元された六価クロムが再溶出するかどうか調べた。このため、材齢1、7日、1、6ヶ月、1年の固相について環告46号試験法に準拠して溶出試験を行った。これらの固相はすべて静置によるものを用いた。表-4.11にその結果を示す。砂質土の材齢1ヶ月以降や粘性土の材齢7日以降で再溶出はほとんどなかった。火山灰質粘性土は材齢とともに再溶出率は低下した。粘性土の材齢1日で再溶出があったのは、遅効性の還元作用が発現する以前であり、速効性の吸着によるものからと考えられる。また、再溶出は砂質土の一部や火山灰質粘性土の全部から見られたように、再溶出の有無は試料が六価クロムの安定領域にあるか否かともよ

く一致している。

以上のように、各土質においてEh-pH値の関係により形成される化学環境（三価又は六価クロムの安定領域）が、六価クロムの還元や再溶出に係わってくるものと考えられる。

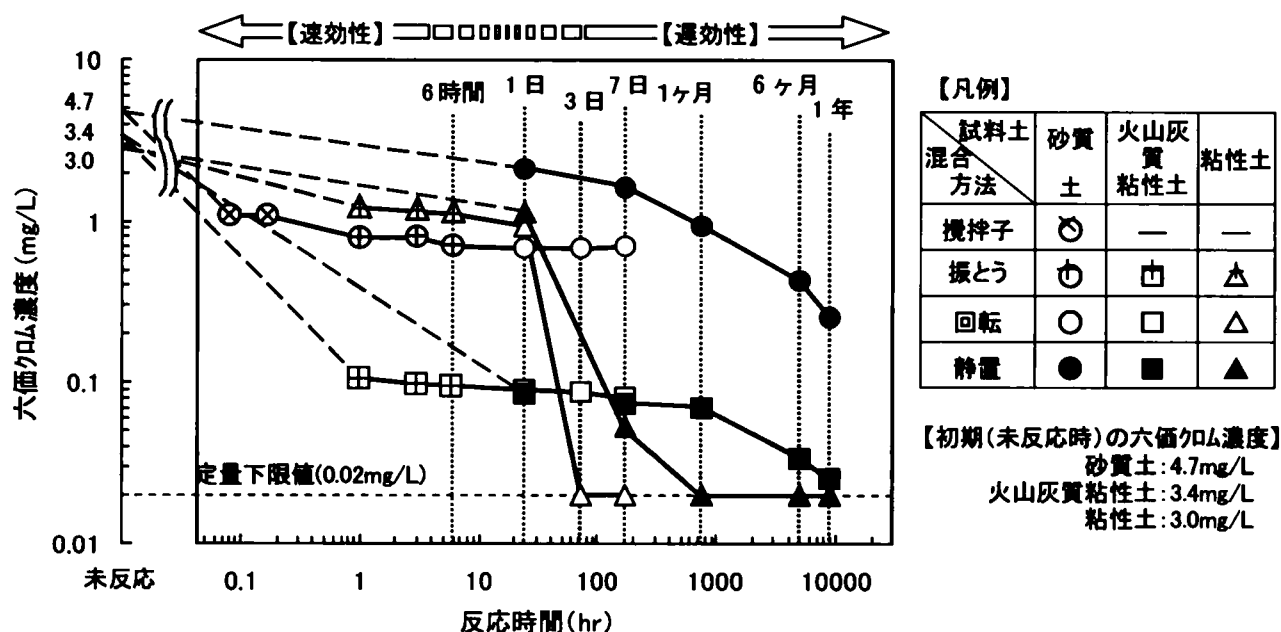


図-4.8 六価クロム濃度の時間的な変化

表-4.10 各設定時間での pH と Eh

混合方法	設定時間	砂質土		火山灰質粘性土		粘性土	
		pH=4.70, Eh=611mV		pH=6.41, Eh=479mV		pH=3.99, Eh=688mV	
		pH(-)	Eh(mV)	pH(-)	Eh(mV)	pH(-)	Eh(mV)
攪拌子	5 分	4.88	582	設定なし	設定なし	設定なし	設定なし
	10 分	4.85	576	設定なし	設定なし	設定なし	設定なし
振とう	1 時間	5.00	566	6.44	512	4.00	675
	3 時間	5.01	562	6.47	505	4.01	678
	6 時間	5.00	570	6.53	506	4.02	677
回転	1 日	4.80	562	6.52	493	4.08	664
	3 日	4.96	524	6.52	447	4.08	642
	7 日	5.15	465	6.50	415	4.09	619
静置	1 日	6.46	514	6.55	526	4.03	677
	7 日	6.33	450	6.50	494	4.03	631
	1 ヶ月	4.71	679	6.55	560	4.14	579
	6 ヶ月	4.70	629	6.58	554	4.32	551
	1 年	4.74	528	6.51	451	4.35	534

注) 表中の網掛け部は、六価クロムの安定領域にプロットされた試料を示す。

表-4.11 再溶出試験結果

設定 時間	砂質土			火山灰質粘性土			粘性土		
	pH(－) *1	六価クロム 濃度 (mg/L)	再溶出率 (%) *2	pH(－) *1	六価クロム 濃度 (mg/L)	再溶出率 (%) *2	pH(－) *1	六価クロム 濃度 (mg/L)	再溶出率 (%) *2
1 日	7.64	0.10	25.8	7.51	0.07	13.9	7.40	0.15	27.4
7 日	8.53	0.06	10.8	9.30	0.05	11.5	8.10	<0.02	0.0
1 ヶ月	7.68	0.04	3.9	7.22	0.05	9.4	5.09	<0.02	0.0
6 ヶ月	6.86	0.02	3.3	6.92	0.04	8.4	5.71	<0.02	0.0
1 年	6.37	0.02	4.2	6.65	0.03	7.6	5.42	<0.02	0.0

\*1：再溶出液の pH 測定値

\*2：再溶出率は以下の計算式による。

$$\text{再溶出率 (\%)} = (\text{再溶出量} / \text{捕捉量}) \times 100$$

再溶出量；再溶出試験により溶出した六価クロム量 (mg/kg-乾土)

捕捉量；バッチ試験の液相からの六価クロム減少量より

計算される各試料土毎の六価クロム捕捉量 (mg/kg-乾土)

### (3) 六価クロム減衰効果の考察

バッチ試験により、次のことが明らかになった。これらは4.3節のカラム実験で観測された六価クロムの周辺地盤における挙動とその性向は概ね一致するものであった。

- 1) 火山灰質粘性土や砂質土では、速効性の吸着・還元作用が支配的であり、六価クロムの減少は火山灰質粘性土の方が大きなものとなった。カラム実験でも、火山灰質粘性土が砂質土の半分の充填長さで破過が遅かったように、より大きな捕捉効果を発揮した。一方、粘性土(霞ヶ浦産)では、土壤有機物に起因すると考えられる遅効性の還元作用が支配的であった。
- 2) 火山灰質粘性土は、速効性の吸着・還元作用の時間帯においてEh-pH値が六価クロムの安定領域にあったことから、六価クロムの減少は主に吸着作用が働いたものと考えられる。また、遅効性の還元作用の時間帯において僅かながら還元作用の発現が伺えた。再溶出試験では時間の経過とともに再溶出率が低下している。時間の経過とともに強い吸着への移行、または還元作用により三価クロムに変化したと考えられる。但し、若齢での再溶出率はカラム通水実験の通水速度の速いケースほど大きな値ではなかった。
- 3) 砂質土は、速効性の吸着・還元作用の時間帯においてEh-pH値が三価クロムの安定領域にあったことから、六価クロムの減少は吸着と還元との両作用が働いたものと考えられる。遅効性の還元作用の時間帯において僅かながら還元作用の発現が伺えた。材齢1ヶ月以降では固相からの再溶出はほとんどなかったが、若齢では再溶出があり、カラム通

水実験と異なった結果となった。カラム通水実験では通水中継続して徐々に六価クロムが供給されていたのに対して、バッチ試験では初期の段階から全量の六価クロムに暴露されたことが原因と考えられる。

- 4) 粘性土(霞ヶ浦産)は、速効性の吸着・還元作用の時間帯においてEh-pH値が三価クロムの安定領域にあったことから、六価クロムの減少は吸着と還元作用の両方が働いたものと考えられる。飽和状態の土壌中では有機物の分解により酸素が消費されることで還元雰囲気は醸成される<sup>23), 24)</sup>。粘性土(霞ヶ浦産)における材齢1日以降の急激な減少は、酸素に関する情報は得ていないが、その産地や有機物含有量などからそれらに起因する遅効性の還元作用が発現したことによると考えられる。材齢7日以降では固相からの再溶出は見られず、強い吸着への移行および遅効性の還元作用の発現を裏付けている。

以上から、土壌との一定時間以上の接触により、六価クロムは土壌の強い吸着や還元作用により減衰することが確認された。また、周辺土壌における六価クロムの吸着・還元作用は時間の経過により次のように特徴づけられた。初期に六価クロムを捕捉する効果としては、土壌のEh-pH値が六価クロムの安定領域にあるものは吸着が支配的なものとなり、三価クロムの安定領域にあるものは、吸着・還元作用の両者が生じると考えられる。その後時間の経過とともに現れる捕捉効果は、還元作用が支配的なものになると考えられる。また、初期には弱い吸着であっても、時間の経過とともに強い吸着もしくは還元作用に移行すると考えられる。六価クロムが還元作用を受けて三価クロムになると通常では六価クロムにもどることはほとんどないため、こうした土壌の六価クロム減衰効果が4.2節で述べた改良土の周辺地盤において環境基準を超える六価クロムが検出されなかった理由であると考えられる。

#### 4. 5 まとめ

セメント改良土から溶出した六価クロムの移動の抑制や減衰は、周辺地盤の吸着・還元作用による。特に改良土と比較して周辺地盤ではpHが低下することによってこれらの作用が助長される。

カラム通水実験では改良土と同量程度の未改良土によって改良土からの六価クロム溶出総量に相当する量が吸着または三価クロムへの還元によって捕捉された。この捕捉効果は、再溶出のあった火山灰質粘性土のケースは吸着によるものと考えられるが、他のケースは吸着か還元かの区別は困難であった。

また、バッチ試験では固相に捕捉される六価クロムが時間の経過とともに増加した。捕捉効果には速効性の吸着・還元作用によるものと遅効性の還元作用によるものがあることが確認された。

カラム通水実験では移動する六価クロムの捕捉効果を再現しているが、土壌から見て絶えず新しい通過水が供給される移動場であるため、時間経過による影響の把握は通水速度の違いによる接触時間と捕捉された後の切り出しまでの経過時間をみていることになる。一方、バッチ試験は滞留する六価クロムの捕捉効果を再現しており、初期から全量の六価クロムに暴露されるなど実地盤との類似性は劣るが、時間経過の影響を静止場としてとらえることができる。両者の結果を統合することで次のように結論づけられる。周辺地盤では改良土から溶出した六価クロムを速効性の吸着・還元作用によって捕捉する。その中で弱い吸着であったものは時間の経過とともに強い吸着または三価クロムへの還元に移行する。また、時間の経過とともに遅効性の還元作用が発現し、さらに再溶出のない捕捉（減衰）へと進行する。こうして改良土から環境基準を超える六価クロムの溶出が確認された箇所においても、周辺土壌や地下水からは環境基準を超える六価クロムの溶出が確認されなかったことが説明される。

## 参考文献

- 1) 恒岡伸幸, 森啓年, 阪本廣行, 糸永眞吾, 守屋政彦: セメント改良土から溶出する六価クロムに土壌の吸着・還元作用が及ぼす影響, 土木学会論文集投稿中
- 2) Richard, F. C. and Bourg, A. C. M.: Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review, Wat. Res., Vol. 25, No. 7, pp. 807-816, 1991.
- 3) Rai, D., Zachara, J. M., Eary, L. E., Girvin, D. C., Moore, D. A., Resch, C. T., Sass, B. M. and Schmidt, R. L.: Geochemical Behavior of Chromium Species, Interim report EPRI EA-4544, E. P. R. I., Palo Alto, Calif., 1986.
- 4) Bloomfield, C. and Pruden, G.: The Behaviour of Cr(VI) in Soil under Aerobic and Anaerobic Conditions, Environmental pollution (Series A) 23, pp. 103-114, 1980.
- 5) James, B. R. and Bartlett, R. J.: Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms, J. Environ. Qual., Vol. 12, No. 2, pp. 177-181, 1983.
- 6) 土壌養分測定法委員会編: 土壌養分分析法 [第 14 版], 養賢堂, pp. 58-63, 1997.
- 7) (社) 地盤工学会: 土質試験の方法と解説 [第一回改訂版], pp. 159-165, 2000.
- 8) 嘉門雅史, 勝見武, 応長雲: 地盤工学における環境質の影響評価とその制御, 材料, Vol. 47, No. 2, pp. 112-115, 1998.
- 9) (社) セメント協会: セメント系固化材による地盤改良マニュアル [第二版], pp. 44-47, 1994.
- 10) 松原明雄, 佐藤一男: 各種元素の土壌中移行機構 (その 3) - 浸透水の pH 変化を考慮した元素の土壌内輸送モデル -, 電力研究所報告, 研究報告 T87106, 1988.
- 11) 西尾高好: <特集: 土壌汚染> 4. 土壌中における重金属の挙動, 産業公害, Vol. 26, No. 4, 1990.

- 12) 嘉門雅史, 勝見武, 乾徹: 固体系廃棄物の地盤工学的利用の伴う環境影響要因の溶出特性とその評価, 第3回環境地盤工学シンポジウム論文集, 地盤工学会, pp169-174, 1999.
- 13) 森啓年, 恒岡伸幸, 大野真希: セメント改良土からの六価クロム溶出特性に関する実験, 土木学会第57回年次学術講演会講演概要集, III-774, pp. 1547-1548, 2002.
- 14) Stollenwerk, K. G. and Grove, D. B.: Adsorption and Desorption of Hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer near Telluride, Colorado, J. Environ. Qual., Vol.14, No.1, 1985.
- 15) 大崎進, 大崎知恵, 西野和典, 高島良正: 中性溶液中における有機物によるクロム(VI)の還元速度, 日本化学会誌, No. 11, pp. 1802-1803, 1980.
- 16) 酒井伸一, 水谷聡, 高月絃: 溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, Vol. 7, No. 5, pp. 383-393, 1996.
- 17) 金子栄廣: 溶出試験方法の現状と展望, 廃棄物学会誌, Vol. 3, No. 3, pp. 182-191, 1992.
- 18) Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical Chemistry, Vol.51, No.7, pp. 844-851, 1979.
- 19) 佐藤正光, 山岡康宏: 廃棄物焼却飛灰からの金属類の溶出特性 金属の逐次抽出及び各国の溶出試験法の比較, 水処理技術, Vol. 36, No. 11, pp. 5-13, 1995.
- 20) Bowen, H. J. M. 著, 浅見輝男, 茅野充男訳: 環境無機化学, 博友社, p. 68, 1983.
- 21) Kozuh, N. and Schara, M.: Determination of the Reduction Capacity and the Correlation to Reduction of Chromium in Soils, Ann Chim (Rome), Vol. 85, No. 5-6, pp. 257-265, 1995.
- 22) Anderson, L. D., Kent, D. B. and Davis, J. A.: Batch Experiments Characterizing the Reduction of Cr(VI) Using Suboxic Material from a Mildly Reducing Sand and Gravel Aquifer, Environ. Sci. Technol., Vol. 28, pp. 178-185, 1994.
- 23) Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M. 編著, 岩田, 三輪ら訳: 土壌の化学, 学会出版センター, pp. 178, 1980.
- 24) 岡高明, 岩井重久: 土壌のはなし I, 水 夏季増刊号, 第35巻, 第9号, pp. 30, 1993.



## 5. 浅層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法

### 5. 1 概説

本章以降では、セメント改良土から溶出する六価クロムが周辺地盤に及ぼす影響の予測手法について検討する。セメント改良土は図-5.1 に示すようにその施工法によって浅層改良と深層改良に大きく分類されるが、周辺地盤への六価クロムの溶出、移動拡散のメカニズムは、改良土の強度の違いや雨水、地下水等の外力との位置関係の違いから大きく異なることが予想される。このため、浅層改良によるセメント改良土（浅層改良土）と深層改良によるセメント改良土（深層改良土）に分けて検討することとする。浅層改良土は本章で、深層改良土は第6章で取り扱う。

浅層改良では、セメント改良土から六価クロムが溶出する場合、雨水などがその改良体に浸透することによって、改良土から六価クロムを溶出し、さらに溶出した六価クロムは改良体を通過した浸透水の移動とともに周辺地盤に拡散する<sup>1)</sup>。このような六価クロムの周辺環境に与える影響を予測するため、数値解析によるシミュレーションが行われている。ここではこうした浅層改良土からの六価クロムの溶出特性を踏まえ、数値解析の入力値となる六価クロムの溶出量を求めるためにカラム通水実験を行った結果について述べる。また、この入力値を用いた数値解析が実際の六価クロムの周辺地盤での拡散状況を再現できることを大型土槽実験結果と比較することによって確認するとともに、数値解析のパラメータとなる遅延係数について考察した結果について述べる。

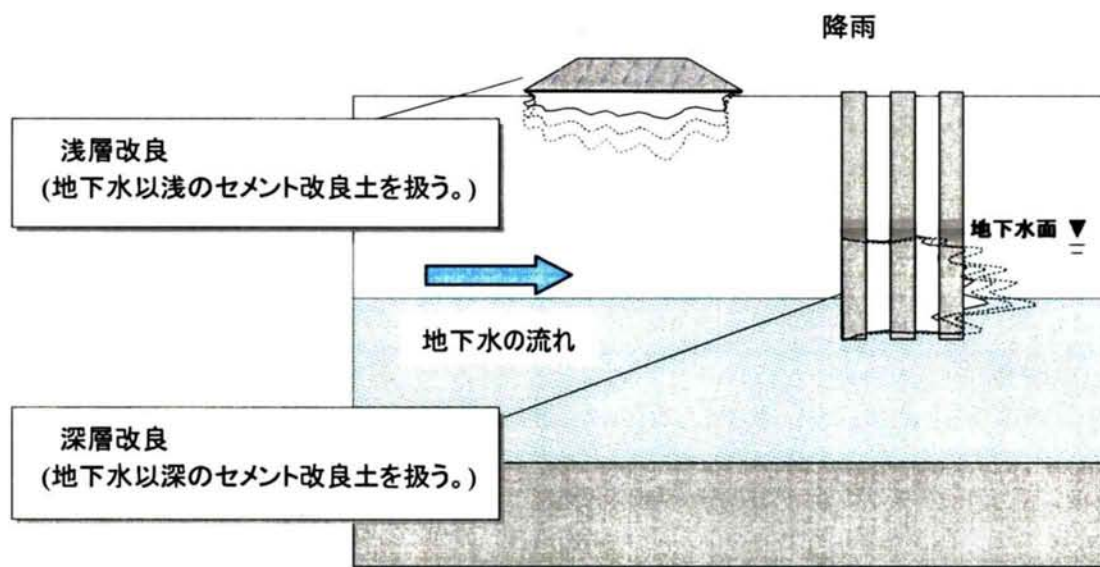


図-5.1 浅層改良と深層改良の分類

数値解析では、解析の対象を改良土以深の周辺地盤とし、改良土から溶出した六価クロムが浸透水とともに周辺地盤の上部に入力として与えられる。この六価クロムが移流分散解析によって地下深部へ移動する程度を予測することになる。解析そのものは既存の解析プログラムの使用が可能であるが、数値解析への入力値である六価クロムの溶出量の設定が必要である。この溶出量を求めるため、六価クロムの溶出が確認された改良土をカラムに充填し、通水実験を行った。一般に、汚染土壌からの有害物質の溶出量は環告 46 号試験で測定される。セメント改良土でも一般的にこの試験法を適用している。この試験法は試料を粗砕し、溶媒と固液比 1 : 10 の試料液を作製し、6 時間振とうし、六価クロムを溶出させる。しかしながら、数値解析への入力値とする改良土からの溶出量は、実際の地盤では、ある環告 46 号試験値を持つセメント改良土が様々な厚みに造成された中を通過してきた浸透水の六価クロム濃度である。従って、環告 46 号試験値と浸透水の六価クロム濃度の関係は不明であり、この関連付けを行うことができれば解析の入力値を容易に設定することができる。この関係を調べるため、カラム通水実験では環告 46 号試験値の違うセメント改良土をカラムに充填し、その充填長、通水速度、通水方向を変えて実施した。

大型土槽実験では、土槽中に厚さ 90cm の砂質地盤を設置し、その上に厚さ 30cm の六価クロムの溶出が確認されたセメント改良土を設置した。上部から降雨を与え、セメント改良土の直下及び改良土の下面から 20cm、40cm 下の砂質地盤中で浸透水を採取し、六価クロムの濃度を計測した。また、大型土槽をモデルに数値解析を行い、バッチ試験から求めた遅延係数を使った計算結果と実験結果を比較し、遅延係数の設定について検討した。図-5.2 に各実験と数値解析の関係を示す。

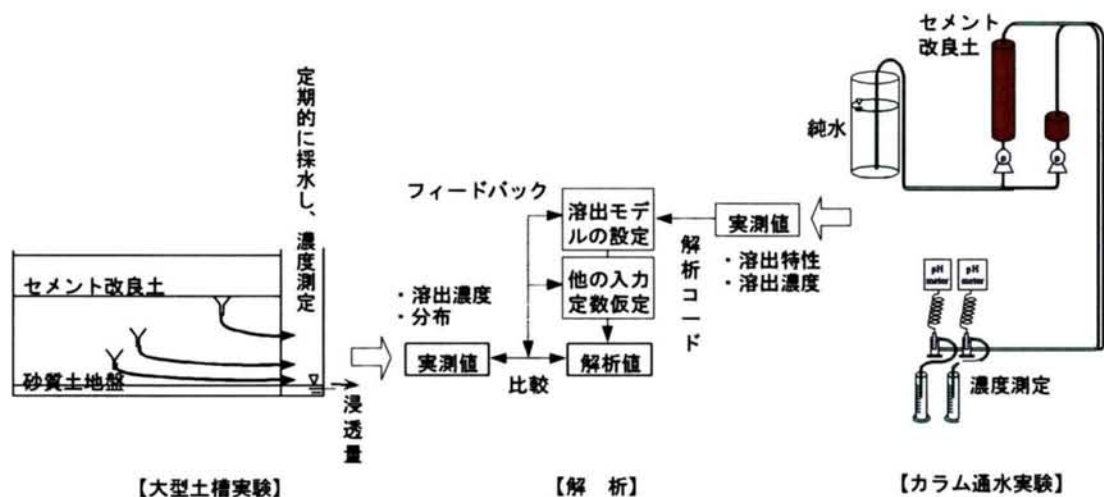


図-5.2 カラム通水実験及び大型土槽実験と数値解析の関係図

## 5. 2 浅層改良土の六価クロム溶出特性と溶出モデルの設定

### (1) セメント改良土の作製

浅層改良土からの溶出は、雨水などがその改良体に浸透することによって、改良土から六価クロムを溶出する。この状況をカラム通水実験で再現し、六価クロムの溶出特性を把握する。実験に使用したセメント改良土を表-5.1 に示す。六価クロムの溶出頻度や溶出濃度が高く影響予測の必要性が高いと考えられる火山灰質粘性土を用いた改良土に焦点をあてた。この火山灰質粘性土にセメント系固化材を添加して改良土を作製した。改良土 2、3 は第 4 章で使用したのと同じである。環告 46 号試験で低濃度の溶出を示すものとして同じ火山灰質粘性土にセメント系固化材の添加量を減らすことで改良土 1 を作製した。また、改良土 4 は土質による違いを見るため、豊浦砂にセメント系固化材を添加して作製した。

### (2) カラム通水実験

実験は内径 10.4cm のアクリル製カラムにセメント改良土を充填し、ポンプにより純水を一定流量で下方または上方から通水した。カラム通過水の pH を測定するとともに、通水開始初期は一定時間ごとに通過水を採水し、その後は濃度変化を確認しながら任意の時間間隔で採水した。採水液については、土粒子の懸濁が確認されなかったので、ろ過操作を行わずジフェニルカルバジド吸光光度法により六価クロム濃度を測定した。実験装置を図-5.3 に示す。

実験ケースは表-5.2 に示すとおりであり、4 種類の改良土に対して、充填長さを変えた計 9 ケースについて行った。なお、改良土の透水係数を通水開始 7 日後、CASE1-1 で計測したところ、 $1 \times 10^{-5} \text{cm/sec}$  であった。

表-5.1 セメント改良土の調製方法

改良土	六価クロム 溶出濃度	調製方法
1	0.07mg/L	火山灰質粘性土(2mm フルイを通過)にセメント系固化材を 50kg/m <sup>3</sup> の割合で配合(粉体添加)。7 日間養生後、2mm フルイを通過させる。六価クロムの溶出濃度は 7 日養生後に測定。 含水比：77.7%
2	0.38mg/L	同上 300kg/m <sup>3</sup> の割合で配合 含水比：48.7%
3	0.89mg/L	同上 300kg/m <sup>3</sup> の割合で配合 含水比：65.0%
4	0.07mg/L	豊浦砂にセメント系固化材を 300kg/m <sup>3</sup> の割合で配合 含水比：21.8%

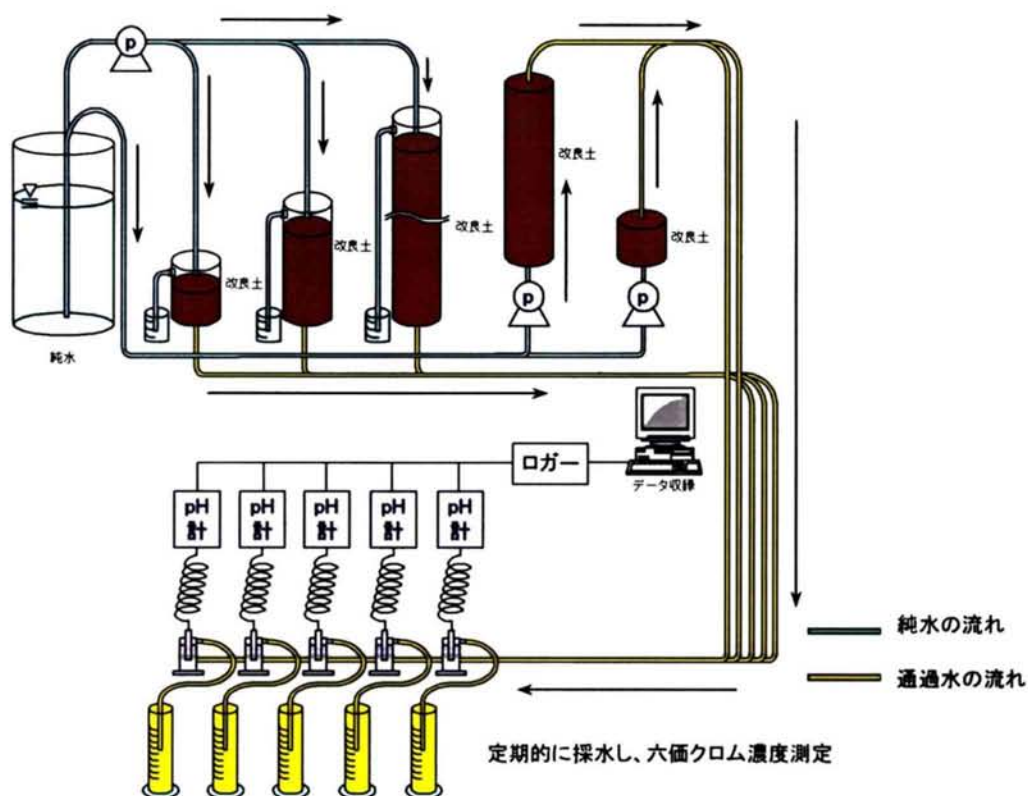


図-5.3 実験装置概要図

表-5.2 カラム通水実験ケース

ケース	充填改良土			通水速度 (注入側)	改良土の 種 類
	長さ	充填密度	六価クロム 溶出濃度		
CASE1-1	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.07mg/L	0.5mL/min (下方)	1 (火山灰質粘性土)
CASE1-2	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.38mg/L	0.5mL/min (下方)	2 (火山灰質粘性土)
CASE1-3	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	0.1mL/min (下方)	3 (火山灰質粘性土)
CASE2-1	10cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	0.5mL/min (上方)	3 (火山灰質粘性土)
CASE2-2	40cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	0.5mL/min (上方)	3 (火山灰質粘性土)
CASE2-3	100cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	0.5mL/min (上方)	3 (火山灰質粘性土)
CASE2-4	40cm	1.2g/cm <sup>3</sup>	0.89mg/L	0.5mL/min (下方)	3 (火山灰質粘性土)
CASE3-1	10cm	1.7g/cm <sup>3</sup>	0.07mg/L	0.5mL/min (下方)	4 (豊浦砂)
CASE3-2	40cm	1.7g/cm <sup>3</sup>	0.07mg/L	0.5mL/min (下方)	4 (豊浦砂)



### (3) 実験結果による溶出特性

カラム通水実験による改良土通過水の六価クロム濃度および pH を図-5.4~5.6 に示す。いずれのケースも改良土通過水の六価クロム濃度は、通水の初期の段階で最高濃度を示し、その後漸減する傾向がみられた。また、改良土通過水の pH はセメントに起因するアルカリのため 10~14 という高い値を示した。

図-5.4 は環告 46 号試験値の違う改良土による改良土通過水の六価クロム濃度を比較したものである。火山灰質粘性土で作製した改良土では、環告 46 号試験値に拘わらず初期の改良土通過水の六価クロム濃度は概ね 0.3mg/L 程度であった。その後、改良土の環告 46 号試験値の小さい CASE1-1 では急激に改良土通過水の六価クロム濃度が低下する傾向がみられた。この結果から、改良土の環告 46 号試験値は改良土通過水の六価クロムの初期(最高)濃度には影響がなく、六価クロム濃度の持続に影響を及ぼすと考えられる<sup>2)</sup>。通水速度を変えた CASE1-2 と CASE1-3 の比較では環告 46 号試験値の違いに拘わらず改良土通過水の六価クロム濃度の低下の傾向はほぼ同じであった。通水速度による影響が環告 46 号試験値の六価クロム濃度の持続に及ぼす影響を相殺したと考えられる。第 4 章で通水速度を遅くすることによって未改良土の捕捉量が増加したのと同じ現象が改良土中でも発生したため CASE1-3 の総溶出量が減少し、結果として環告 46 号試験値の小さかった CASE1-2 と同様の溶出傾向を示したと推測される。

図-5.5 は改良土の長さの違いによる六価クロム濃度への影響を比較したものである。改良土の環告 46 号試験値の違いによる比較と同じく、改良土の長さに拘わらず初期の改良土通過水の六価クロム濃度は 0.3mg/L とほぼ同じであった。その後、CASE2-1~2-3 に見られるように、改良土の長さの短いケースほど急激に改良土通過水の六価クロム濃度が低下する傾向がみられた。この結果から、改良土の長さは改良土通過水の六価クロムの初期(最高)濃度には影響がなく、六価クロム濃度の持続に影響を及ぼすと考えられる<sup>2)</sup>。なお、CASE2-2 と CASE2-4 の比較からわかるように通水方向の影響はほとんどみられなかった。

改良土通過水の六価クロムの初期濃度は火山灰質粘性土で作製したセメント改良土では環告 46 号試験値や改良土の長さに関係なくほぼ同じ値を取ることがわかった。そこで土質が異なることによる影響を調べるため、豊浦砂で作製したセメント改良土によるカラム通水実験を行った。この結果を図-5.5 の CASE3-1、3-2 として示す。火山灰質粘性土で作製した改良土の場合と同様に、改良土通過水の六価クロム濃度は通水の初期の段階で最高濃度を示し、その後漸減する傾向がみられた。また、改良土の長さに拘わらず初期の改良土通過水の六価クロム濃度は同じであった。しかしながら、初期(最高)濃度の値は 0.07 mg/L と火山灰質粘性土で作製した改良土の場合より小さな値となった。環告 46 号試験値の近い改良土 1 と改良土 4 で初期(最高)濃度が違ったことから、初期(最高)濃度は環告 46 号試験値ではなく土質によって異なるものと考えられる。

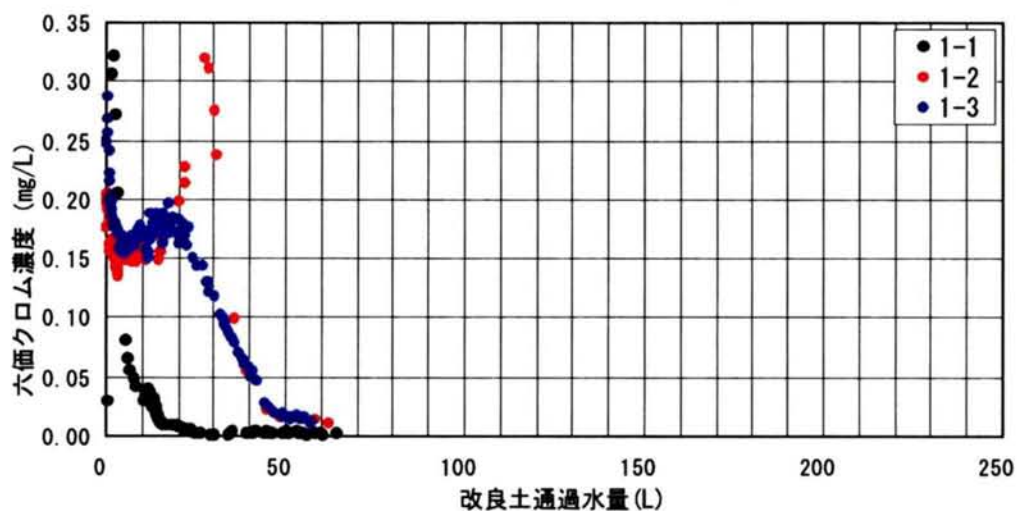


図-5.4 改良土の溶出濃度の影響

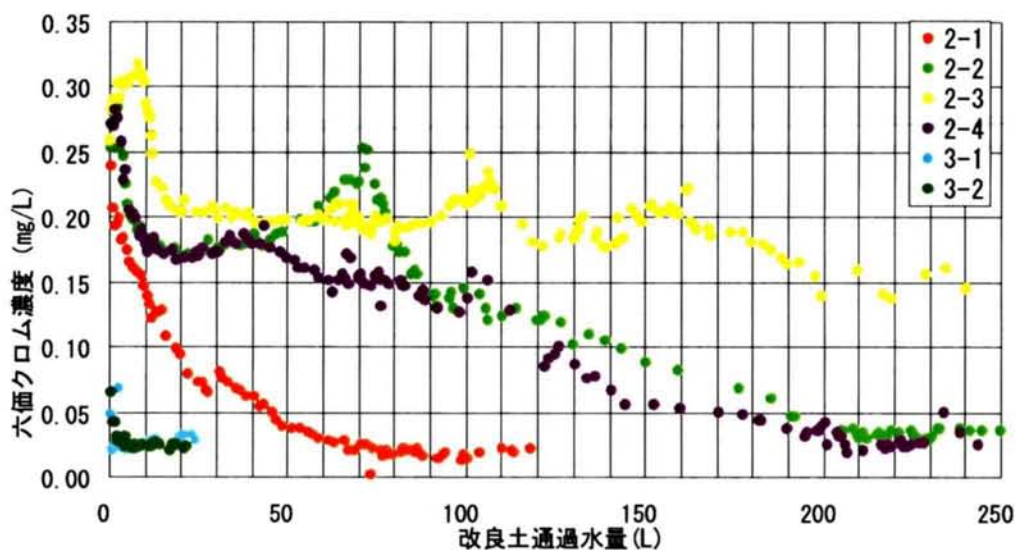


図-5.5 改良土の長さ及び土質の影響

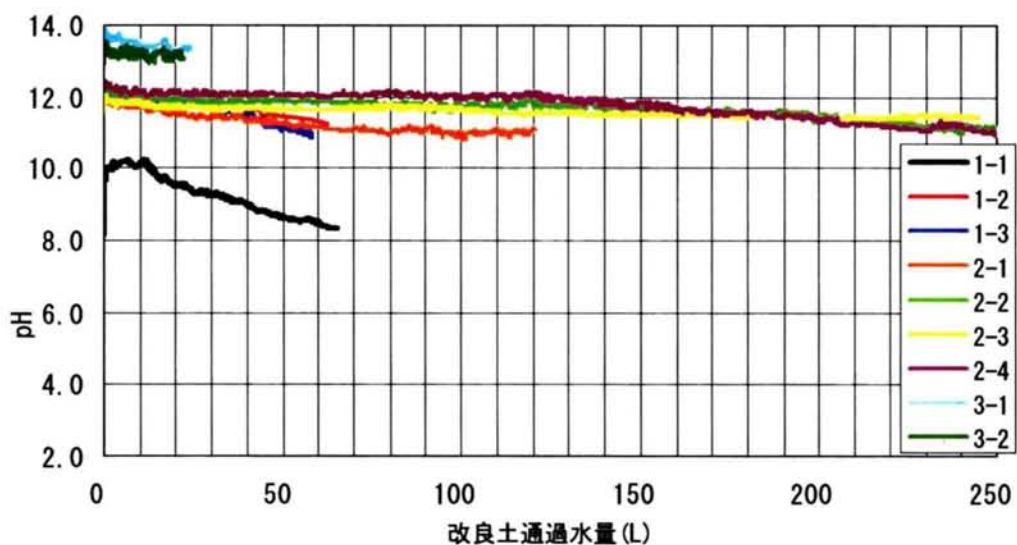


図-5.6 改良土通過水の pH

#### (4) 六価クロム溶出量の実験値と計算値の比較

火山灰質粘性土で作製されたセメント改良土からの六価クロム総溶出量を表-5.3 に示す。実験値は改良土通過水の六価クロム濃度を積算したものにカラムに残留した六価クロム量を加えたものである。計算値は環告 46 号試験値から式(5.1)により求めたものである。実験値は計算値の 2~4 倍であった。

表-5.3 六価クロムの総溶出量

項目		単位	ケース		
			CASE1-1	CASE1-2	CASE2-1
実験値	積算通水量	(L)	65.2	62.4	120.6
	積算六価クロム溶出量	(mg)	1.43	7.54	6.13
	カラム残留六価クロム量	(mg)	0	0	3.23
	六価クロム総溶出量	(mg)	1.43	7.54	9.36
	固液比	-	1:64	1:61	1:118
計算値	カラム充填量 (乾燥質量)	(kg)	0.573	0.685	0.618
	46 号試験値	(mg/L)	0.07	0.38	0.89
	六価クロム総溶出量	(mg)	0.40	2.60	5.50
比			3.6	2.9	1.7

六価クロム総溶出量 (計算値) (mg)

$$= \text{環告 46 号値 (mg/L)} \times \text{カラム充填量 (乾燥質量) (kg)} \times 0.5 \text{ (L)} / 0.05 \text{ (kg)} \quad (5.1)$$

#### (5) 溶出モデルの設定

カラム通水実験で明らかになった改良土の溶出特性より、数値解析の入力値とする六価クロム溶出量を次のように設定することが提案される。

- 1) 火山灰質粘性土で作製されるセメント改良土の場合、初期の最大溶出濃度は改良土の環告 46 号試験値や設計厚さ（カラム通水実験における長さに相当）に関係なく 0.3mg/L とする。
- 2) 総溶出量は式(5.1)で求めた計算値の 4 倍とする。

図-5.7 に提案する台形型の溶出曲線を示す。この場合、上の 1)、2) の設定条件だけでは最大溶出濃度から減少する区間が確定されない。このためには改良土の設計厚さに対応したカラム通水実験等の実施が必要となり汎用性に欠ける。また、溶出曲線の後半の減少区間

は、実際の数値解析において経年的な影響予測の比較的初期における汚染拡大の先頭部分の解析結果に大きな影響を与えないことが推測される。このことから、点線で示すような最大溶出濃度と総溶出量で決定できる長方形型で代用できることとした。

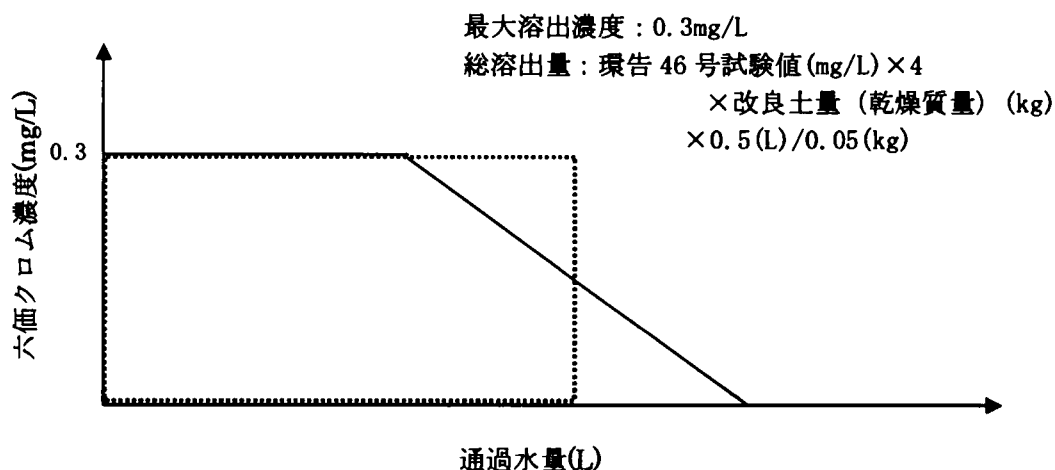


図-5.7 浅層改良土からの溶出モデル

### 5. 3 六価クロムの移動特性に関する実験と数値解析

#### (1) 大型土槽による移動特性の実験

実地盤に近い状態でセメント改良土に降雨を与え、改良土からの溶出状況及び下方地盤への拡散状況を把握するため、図-5.8 に示すような土槽実験を行った。土槽は幅 3m、奥行き 1m である。土槽底より、帯水砂利層、砂質土層、改良土層を設置した。各層の作製方法は表-5.4 に示すとおりである。改良土はカラム通水実験と同じ火山灰質粘性土を用いて作製した。土槽の上方に設置した降雨装置により、降雨強度 30mm/h を連続して 43 日間与えた。降雨の pH は 7.8 であった。図-5.9 に降雨の浸透状況を示す。降雨開始後 15 時間までは降雨の全量が浸透したが、それ以降は、浸透しない一部降雨が改良土表面に滞留した。その後徐々に浸透量は減少し、43 日時点では浸透量は降雨量の 20% にまで落ちている。総降雨量に対して約 50% が地盤中に浸透し帯水層まで到達した。六価クロムとアルカリの溶出拡散状況を把握するため、改良土層直下、20cm 下、40cm 下の 3 深度で採水し、六価クロム濃度、pH を測定した。



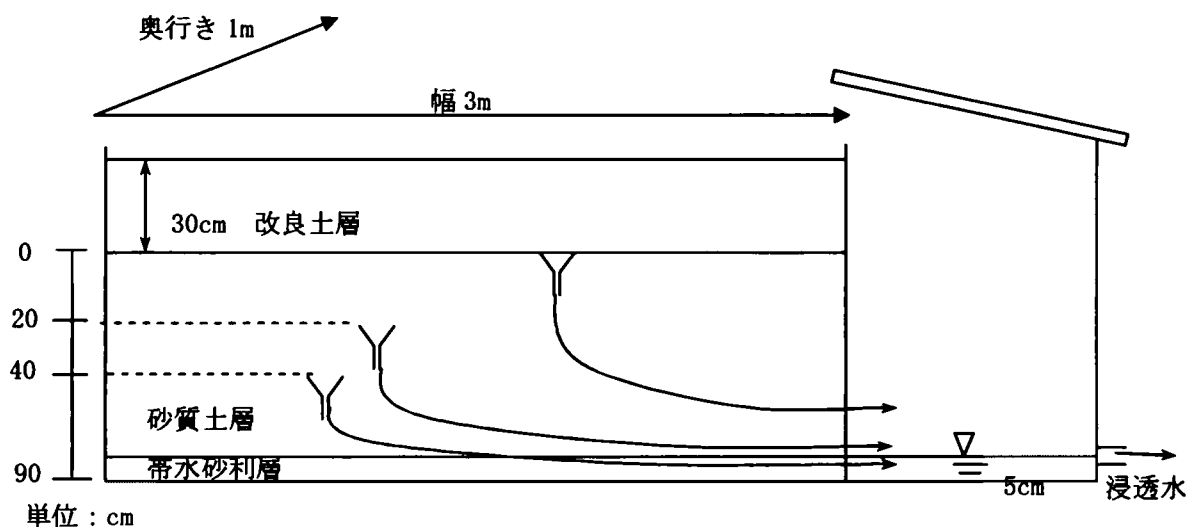


図-5.8 大型土槽実験の概要

表-5.4 各層の作製方法

	作製方法
改良土層	火山灰質粘性土(*1) (10mm フルイを通過) にセメント系固化材を $300\text{kg/m}^3$ の割合で配合 (粉体添加) した改良土を所定の密度が得られるように転圧し、30cm の厚さに仕上げる。 環告 46 号試験値: $0.33\text{mg/L}$ 透水係数: $1 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$ 程度 湿潤密度: $1.2\text{g/cm}^3$ 含水比: 98.0%
砂質土層	美浦産の砂質土 (*2) を 20cm ごとに仕上げ、4 層で 80cm の厚さに敷設する。 透水係数: $1.5 \times 10^{-2}\text{cm/sec}$ 程度 湿潤密度: $1.6\text{g/cm}^3$ 含水比: 9.9%
帯水砂利層	碎石を 10cm の厚さに敷きならし、下半分の 5cm を常時帯水させる。

\*1, 2: 表-4.5 に土質試験結果を示す。

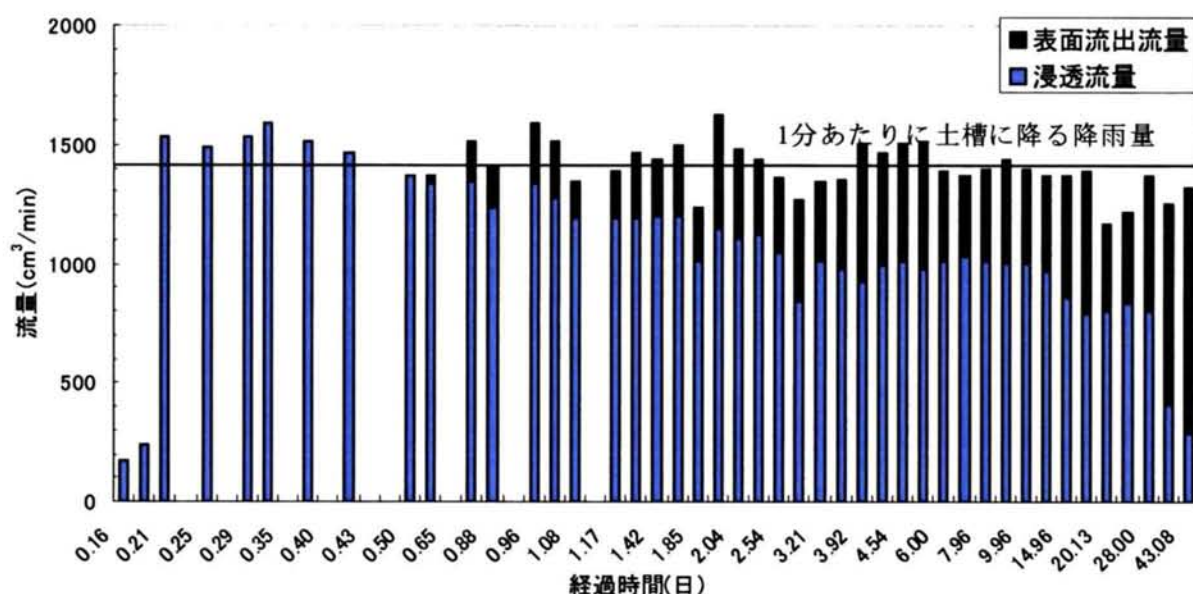


図-5.9 降雨の浸透状況

## (2) 溶出モデルを用いた数値解析

大型土槽実験から得られた実測値を前節で設定した溶出モデルを用い、数値解析により再現できるかどうかを確認する。溶出モデルは長方形型とともに台形型も用い、簡略化による影響を確認した。台形型の減少区間は次項に示す大型土槽実験から得られた改良土層直下の溶出曲線より、4日までの通過水量に対して0.3mg/Lの一定値とし、4日以降の通過水量に対して減少する溶出モデルとした。数値解析における下層への通過水量は図-5.10に示すように降雨の浸透量を大型土槽からの流出量に等しいとみなし、これを三次曲線で近似して設定した。このときの累積通過水量は図-5.11のようになる。図-5.12に溶出モデルを示す。台形型モデルでは4日までの累積通過水量が6,600L、六価クロム濃度が0となる累積通過水量が41,000Lとなる。六価クロム濃度が0となる累積通過水量は大型土槽実験の浸透量では降雨開始後36日に相当する。長方形型モデルでは、台形型モデルと総溶出量を同じとすることから、累積通過水量が24,000L(17日)で溶出が終了する。

数値解析は、二次元有限要素法のオイリアン-ラグランジアン飽和・不飽和浸透流-移流分散解析プログラム「Dtransu2D・EL」<sup>3)</sup>を用いた。表-5.5に使用したパラメータを示す。縦分散長は実験モデルの規模から決定した。また、横分散長は縦分散長の1/10として設定した<sup>4)</sup>。図-5.13に不飽和領域における砂質土の水分特性を示す<sup>5)</sup>。図-5.14に解析メッシュを示す。解析は砂質土層のみを対象とし最上層の要素に溶出モデルを入力した。深さ方向の一次元的な挙動として扱えるため、横方向は4要素分とし、5cm×5cmのメッシュを基本に不飽和の影響を考慮して、改良土層に近い部分と帯水砂利層に近い部分の分割を細かくした。結果的には降雨の浸透が速かったため、解析の初期以外は分割を細分する必要性は認められなかった。

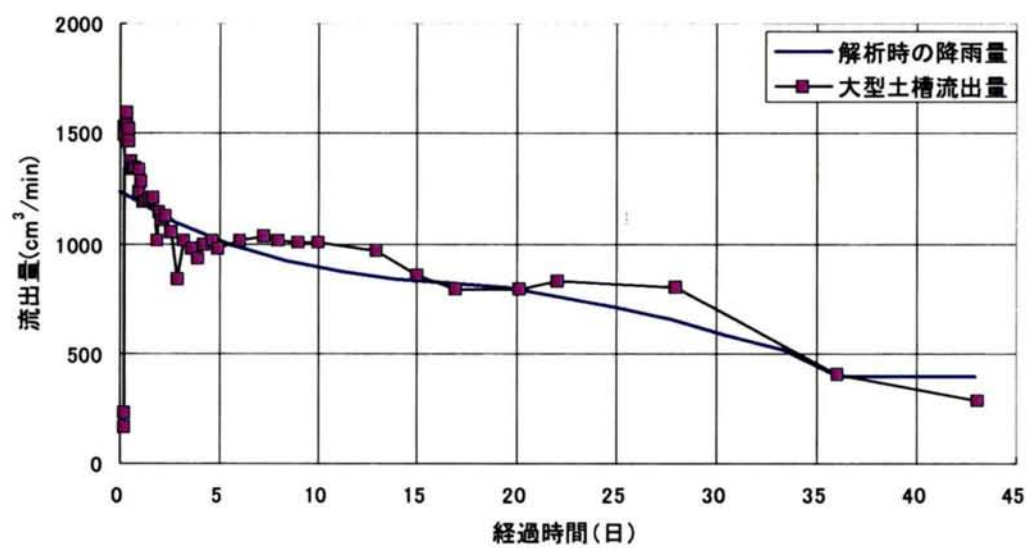


図-5.10 降雨浸透の多項式近似

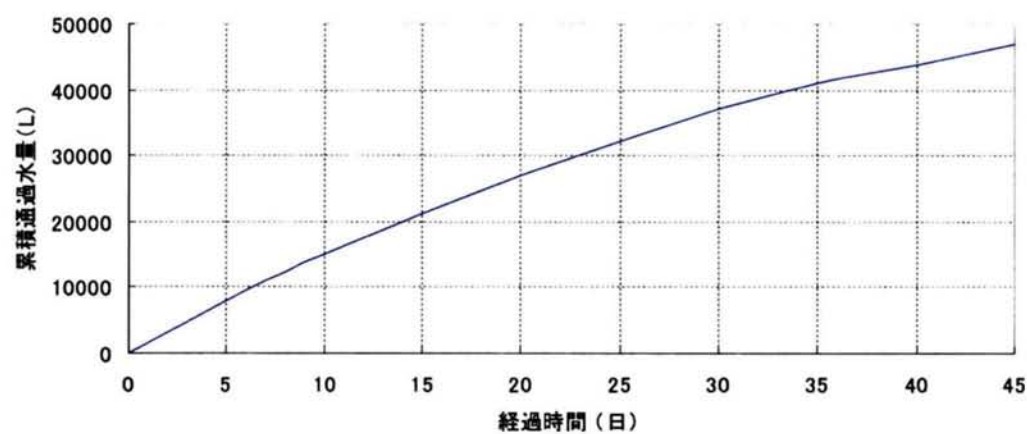


図-5.11 数値解析の累積通過水量

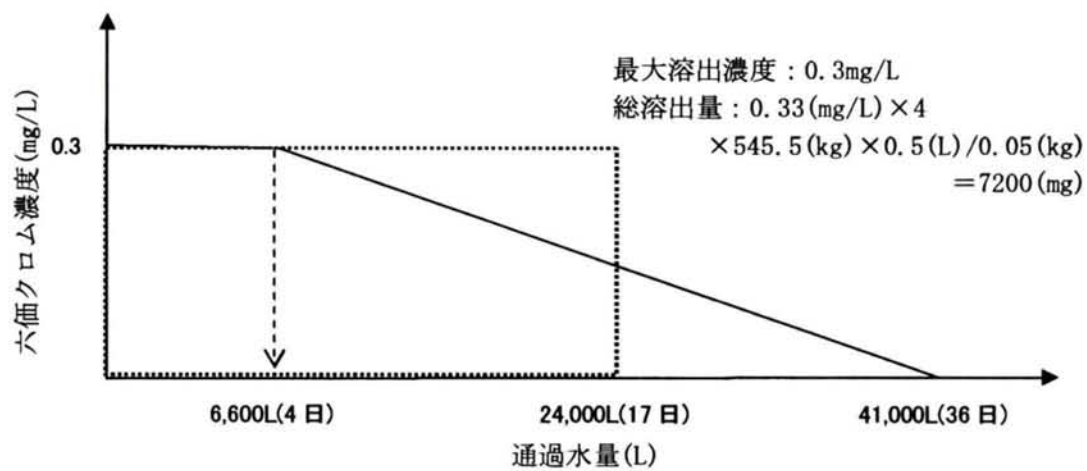


図-5.12 溶出モデル

表-5.5 解析に用いたパラメータ

透水係数	$1.52 \times 10^{-2} (\text{cm/s})$
縦分散長	0.1 (m)
横分散長	0.01 (m)
有効間隙率	0.2
遅延係数	変数
分子拡散係数	$1.0 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$
屈曲率	0.4

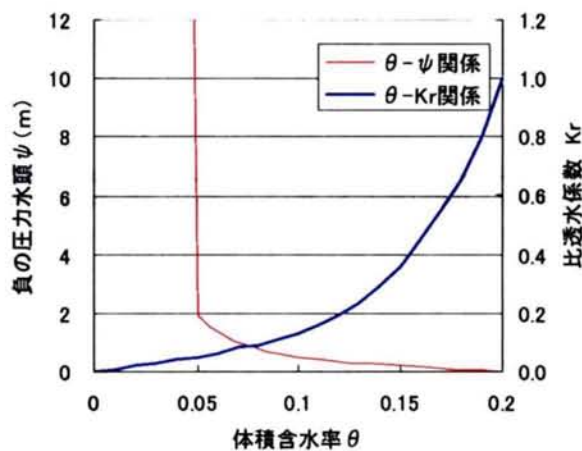


図-5.13 不飽和領域における水分特性（砂質土）

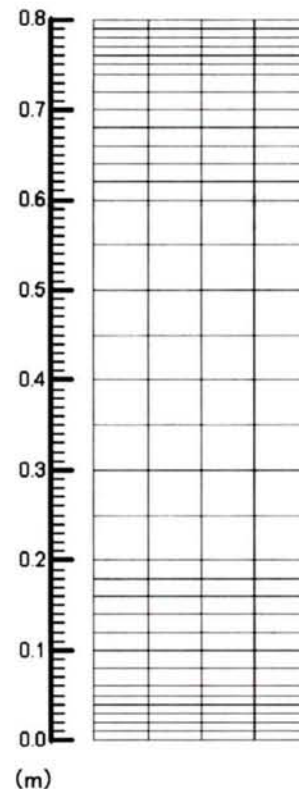


図-5.14 解析メッシュ図

### （３）実験及び数値解析の結果と考察

図-5.15、5.16 に大型土槽実験での溶出濃度と pH の実測値を示す。改良土層直下の採水点での六価クロム濃度は降雨開始後 0.1～0.5mg/L で変動し、4 日目以降 0.05～0.15mg/L に低下している。変動する値を平均してみればカラム通水実験で得た溶出特性と似た傾向を示している。実測値が変動した理由として、採水量が十分でなかった場合に吸引によって採水量を確保したことが考えられる。改良土層直下の pH は実験期間を通して 10～12 という高い値を示した。

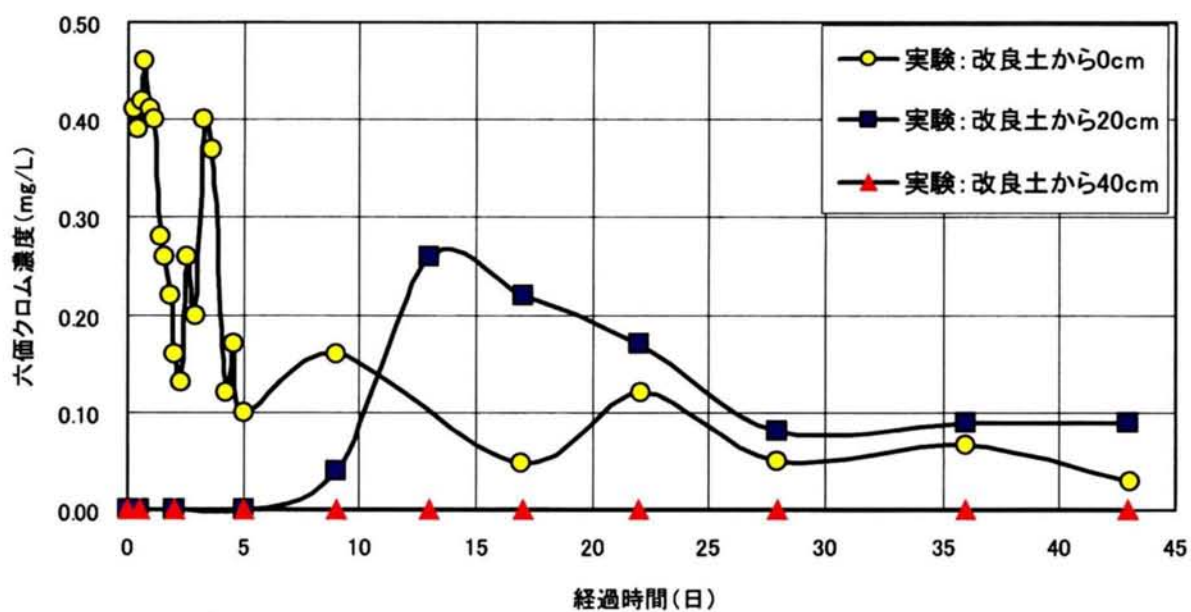


図-5.15 採水深度における浸透水の六価クロム濃度

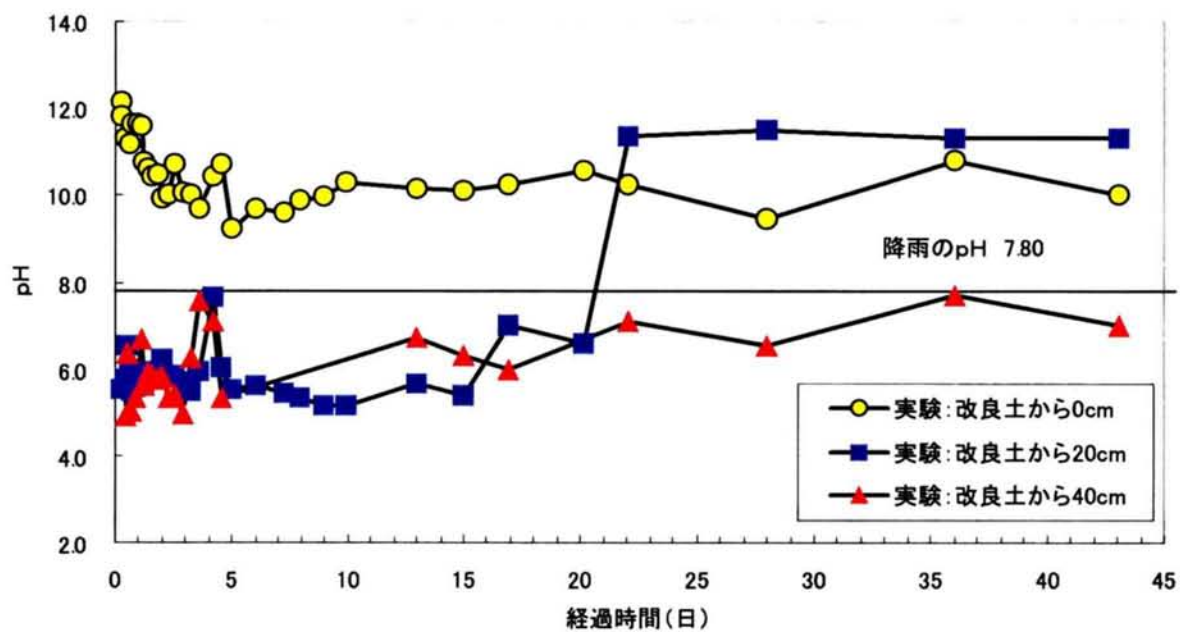


図-5.16 採水深度における浸透水の pH



改良土層 20cm 下の採水点における六価クロム濃度の実測値を数値解析で同定する。台形型モデルによって同定した結果、砂質土層を移行する六価クロムの遅延係数は 200 となった。この数値解析結果を図-5.17 に示す。同じく長方形型モデルで遅延係数を 200 とした数値解析結果を図-5.18 に示す。実験結果と解析結果は同様の傾向を示しており、提案した溶出モデルを用いて土槽実験結果をある程度再現できることが分かる。改良土層 20cm 下と比較すると、いずれのモデルでもピークに至るまでの六価クロム濃度の上昇はほぼ同じ曲線形状を示し、実測値より早くから濃度の上昇が見られる。長方形型モデルでは、最高濃度が 17 日後まで維持されるため、ピーク値が大きくなるとともにピークの出現が遅れる。またピーク以降の低下が急激になり実測値を下回る。長方形型モデルでは遅延係数を 100 程度にすることによって実測値と計算値のピークを一致させることができた。一方、台形型モデルでは、改良土層 20cm 下ではピーク値は実測値より小さくなるが、その後の低下は実測値と計算値はほぼ同様であった。長方形型モデルによる簡略化の影響は、前半の濃度が高目に後半の濃度が低目に現れる。また、ピークをあわせることによって実測値と同定することとした場合、台形型モデルより遅延係数を小さく評価することになる。

改良土層 40cm 下では、遅延係数を 200 とした数値解析結果が実験結果を大きく上回っている。このことから改良土層 40cm 下付近では実際の砂質土層の方がさらに遅延係数が大きくなっていることが推測される。これは遅延係数が濃度に依存するものであり、改良土から離れるに従って低濃度となる浸透水中の六価クロムがより大きな遅延係数によって移動を抑制されたものと考えられる。また、pH によっても遅延係数は変化する。改良土層 20cm 下の pH は、当初、砂質土の持つ低い pH を示すが、六価クロムの濃度が上昇するとともに、セメントに起因する高い値を示した。改良土層 40cm 下の pH はわずかに上昇するが、降雨終了まで大きな変化はなかった。こうした低い pH によってより大きな遅延係数を持ったと考えられる。さらに、数値解析では考慮していない減衰項が実際の地盤では強い吸着や還元としてその効果が現れていることが考えられる。

本数値解析では有効間隙率を 0.2 として解析した。大型土槽実験で砂質土層に用いた材料は表-4.5 に示すように、ほとんど細粒分を含有しない砂質土である。このため実際の実験では砂質土層はさらに大きな有効間隙率であった可能性がある。有効間隙率は実流速の大きさに関係し、物質移動の遅延係数はこの実流速との比で表される。有効間隙率を 0.4 とした解析を行ったが、台形型モデルでは遅延係数が 100 程度で実測値との同定が図れた。

図-5.19 は土槽実験の砂質土層と同じ土をバッチ試験によりその平衡液相濃度と遅延係数の関係を求めたものである。遅延係数は平衡液相濃度や pH が低いほど高い値を示す。pH が 7 の場合、濃度が 0.03mg/L で遅延係数は 100 程度である。実測値を数値解析で同定することによって得た 100 または 200 とおなじレベルの値といえる。このバッチ試験では、六価クロムを所定の濃度 (1, 0.5, 0.15, 0.05mg/L)、及び pH (4.5, 7, 9.5, 12) に調整した溶液 300mL をフラスコに入れ、その中に先ほどの砂質土を 30g 投入し、4 時間攪拌の後、ろ液の六価クロム濃度（平衡液相濃度）を測定し、砂質土への吸着量を算出した。この吸着量と

平衡液相濃度をフロイントリッヒの吸着等温式に近似し、得られた係数から遅延係数が算出できる<sup>6)</sup>。バッチ試験はフラスコに投入された土試料が粒子に分散している状態を想定するが、本土槽実験のように比較的緩く充填した砂質土層ではバッチ試験で得られた遅延係数が充分適用できることが明らかになった。

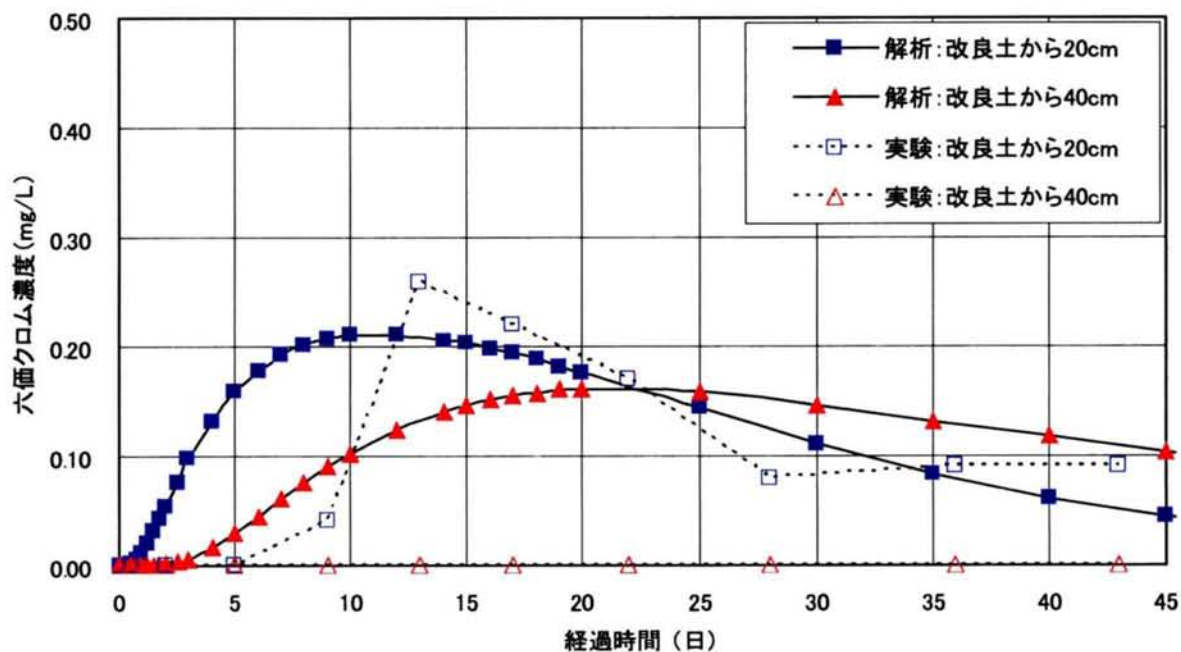


図-5.17 数値解析結果（台形型モデル）

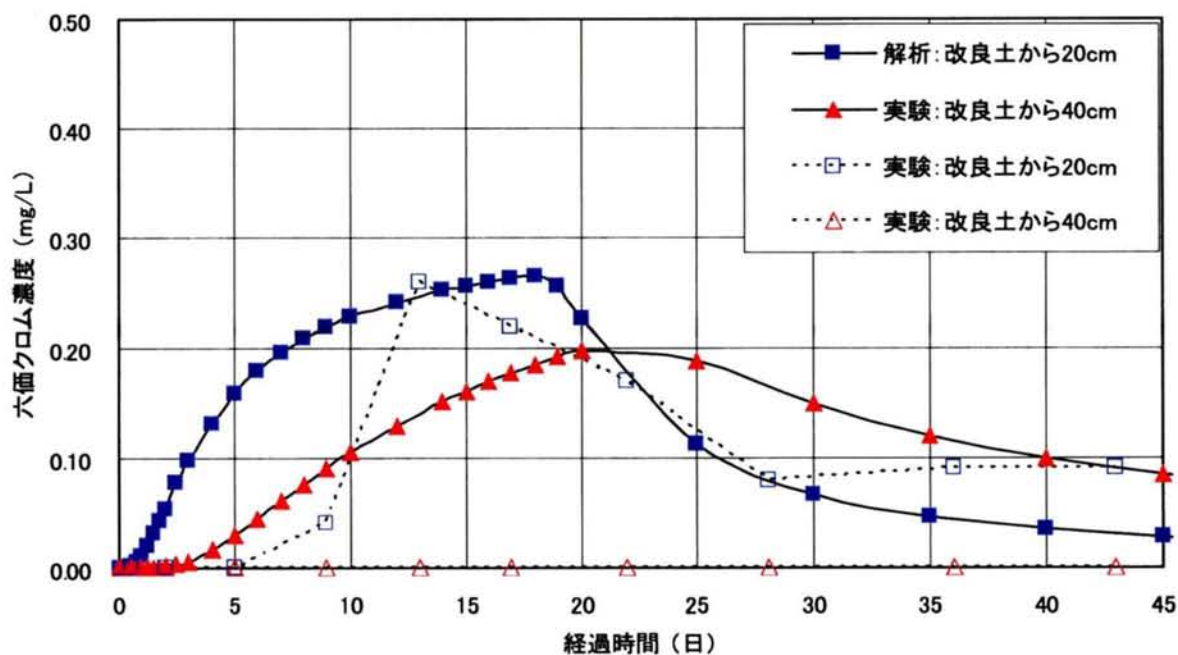


図-5.18 数値解析結果（長方形型モデル）

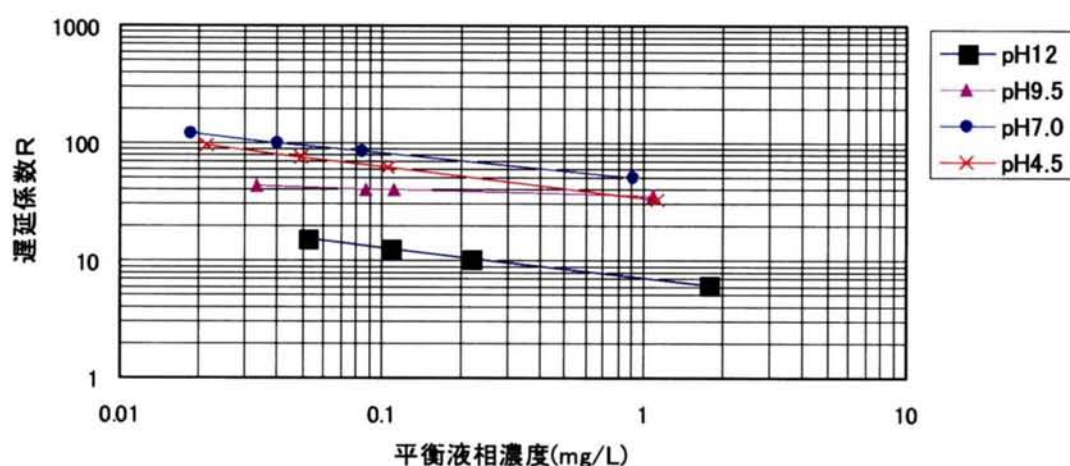


図-5.19 平衡液相濃度と遅延係数の関係

#### 5. 4 まとめ

環告 46 号試験は、土壌の汚染状況を把握するために用いられる一般的な方法である。セメント改良土から六価クロムの溶出のおそれがある場合、まずこの環告 46 号試験によって溶出濃度が測定される。浅層改良土から周辺地盤に溶出する六価クロムの影響予測において、数値解析の入力値をこの汎用されている環告 46 号試験値と関連づけることは数値解析の実用性を向上させる。しかしながら、環告 46 号試験値がある一定の固液比による濃度であるのに対し、改良土を通過した浸透水の濃度はその固液比が特定できず濃度の想定が困難であった。このため本章では、カラム通水実験により、この改良土通過水の濃度を実験的に求め、数値解析の入力値とする溶出モデルを設定した。

溶出モデルは改良土からの六価クロムの総溶出量を環告 46 号試験値に改良土量と液固比を掛けて計算される値の 4 倍とし、溶出濃度の最大値を 0.3mg/L (火山灰質粘性土の場合) とする溶出曲線とした。この溶出モデルによって大型土槽実験の実測値を数値解析で再現し、その適用性を確認した。一方、この溶出モデルの最大溶出濃度が試料の土質以外の条件によらないとしたが、そのメカニズムは明らかでない。浸透水がカラムに充填された試料の中を通過する間に六価クロムの吸脱着が繰り返され、一定の平衡濃度に達するものと推定される。この推定では、締固めの程度によっても影響があると考えられるが、このことは実験では確認していない。また、セメント改良土の環告 46 号試験によって得られる値がそもそも十倍程度の範囲に収まっていることもこうした結果につながっていると思われる。

同じく数値解析で用いられる遅延係数について、バッチ試験で得られる値と実地盤での値の同等性を大型土槽実験と数値解析によって確認した。このことから、簡易な方法で短



期間に多くのデータが得られるバッチ試験が、遅延係数の取得に有効であることが明らかになった。数値解析では遅延係数を一定値として扱ったが、実際の地盤では濃度や pH に依存し、より大きな遅延効果を発揮することがある。さらに、第 4 章で述べた強い吸着や還元作用による減衰が数値解析では考慮されていないことにも留意する必要がある。

セメント改良土は様々な土とセメントを混合して作製されるが、土として火山灰質粘性土を用いた場合に六価クロムを溶出する可能性が最も高い。このため本章では火山灰質粘性土を優先して取り上げたが、火山灰質粘性土以外についてはそれぞれの土を用いた改良土による溶出実験を行うことにより、数値解析に用いる入力値の設定を行うことが必要である。

## 参考文献

- 1) Tsuneoka, N., Mori, H. and Obata, T.: On Predicting the Effects of Hexavalent Chromium Leached from Cement Treated Soil, Groundwater Engineering-Recent Advances, A. A. Balkema, pp. 393-399, 2003.
- 2) 森啓年, 恒岡伸幸, 大野真希: セメント改良土からの六価クロム溶出特性に関する実験, 第 57 回土木学会年次講演集, 札幌, 2002.
- 3) 西垣誠: 誌面講座 地下水数値計算法(13)2-4 物質輸送のその他の解析法ーオイラリアンーラグランジアン法 (E L 法)ー, 地下水学会誌, Vol. 33, No. 4, pp. 265-276, 1991.
- 4) (社)地盤工学会: 地盤工学・実務シリーズ 15ー土壌・地下水汚染の調査・予測・対策ー, pp. 104-107, 2002.
- 5) 建設省河川局治水課: 河川堤防設計指針, pp. 67-73, 2000.
- 6) Yong, R. N., Mohamed, A. M. O. & Warkentin, B. P. 著, 福江正治, 加藤義久, 小松田精吉訳: 地盤と地下水汚染の原理, 東海大学出版会, pp. 201-204, 1995.

## 6. 深層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法

### 6. 1 概説

深層改良によるセメント改良土から六価クロムが溶出する場合、浅層改良土の場合と異なり、両者の構造的な違いからその溶出特性としては次のように考えられる。深層改良では、セメント改良土の透水係数が周辺地盤より低い場合を想定するため、浅層改良の場合のような改良体を通ずる浸透水による溶出ではなく、セメント改良土の表面から地下水が浸漬することによって生じる濃度勾配を駆動力として溶出すると考えられる。この改良土表面から溶出した六価クロムが地下水によって拡散されることになる<sup>1)</sup>。こうした六価クロムの周辺環境に与える影響を予測するため、数値解析によるシミュレーションが行われるが、第5章と同様にこの数値解析の入力値とパラメータの設定について検討する。また、数値解析と大型土槽実験結果を比較検討し、数値解析が実際の六価クロムの周辺地盤での拡散状況を再現できることを検証した結果について述べる。

深層改良土からの六価クロムの溶出モデルを設定するため、模擬汚染土を用いたセメント改良土の供試体を作成し、タンクリーチング試験でその溶出特性を把握した。タンクリーチング試験では大きさの違う供試体を用い、供試体表面から溶出が徐々に内部に進行していく溶出深さを定義し、環告46号試験値と関係付けた。また、フィックの第2法則に基づく一般的な拡散溶出モデルで表現されることを確認した。

大型土槽実験では、深さ2.0mの砂質地盤中に六価クロムの模擬汚染土から作製した一辺40cmの立方体のセメント改良土を設置し、側方から流した地下水の下流側に採水ポイントを設け、六価クロム濃度を計測した。また、大型土槽をモデルに数値解析を行い、計算結果と実験結果を比較し、深層改良土からの六価クロムの溶出モデルの妥当性を検証した。図-6.1に各実験と数値解析の関係を示す。

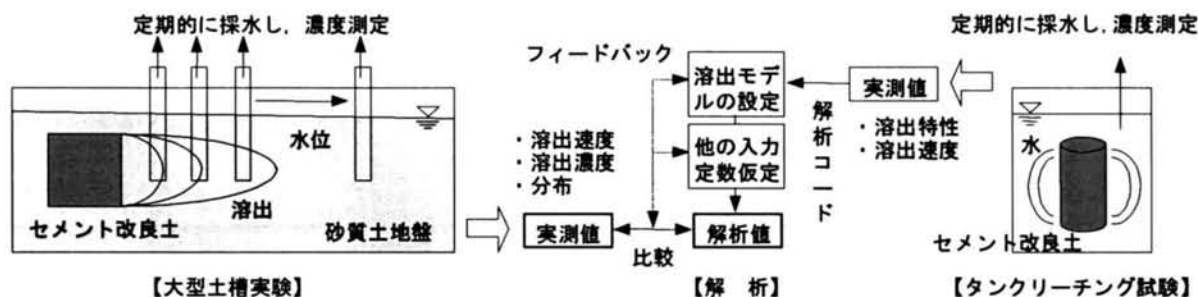


図-6.1 タンクリーチング試験及び大型土槽実験と数値解析の関係図

## 6. 2 深層改良土の六価クロムの溶出特性と溶出モデルの設定

### (1) セメント改良土の作製

タンクリーチング試験に使用したセメント改良土を表-6.1 に示す。ここで使用するセメント改良土は、砂質土（美浦産）に重クロム酸ナトリウムを添加した六価クロム模擬汚染土に、普通ポルトランドセメントを添加・混合し、固化処理をすることによって作製した。この改良土をφ5.0×H10.0cmの円筒形モールド<sup>\*</sup>と一辺40cmの木製型枠に充填し突き固めてそれぞれ小型タンクリーチング及び大型タンクリーチング用の供試体を作成した。小型タンクリーチング用は汚染濃度が異なる3種類の模擬汚染土を用い、セメント量、養生期間を変えることによって5ケースとした。水浸直前の供試体の環告46号試験値は模擬汚染土の濃度やセメント量の違いを反映して異なった値となっているが、CASE-1、2の比較にみられるように養生期間による相違はあまり大きくない<sup>2)</sup>。模擬汚染土を用いた理由はタンクリーチング試験では、供試体の環告46号試験値が通常のセメント改良土程度の溶出値であった場合、初期のタンクリーチングの溶媒（浸漬水）の六価クロム濃度が定量下限値以下となり、測定値が得られないためである。従って、模擬汚染土の固化処理による不溶化の効果も溶出が確認される程度に抑えるよう調整した。ここでのセメントの役割は、六価クロムの供給源というより、むしろ深層改良土に相当する一定の強度と不溶化の程度を模擬汚染土に与えるためのものである。

表-6.1 セメント改良土の作製条件

試験 ケース	六価クロム模擬汚染土		セメント改良土の作製条件				備考欄
	土の種類	環告46号 試験値	セメント 量(*2)	形状	養生 期間	水浸直前の 環告46号 試験値	
CASE-1	砂質土 (美浦産) (*1)	2.91mg/L	100kg/m <sup>3</sup>	φ5cm×H10cm	1日	0.73mg/L	汚染濃度低
CASE-2			100kg/m <sup>3</sup>	φ5cm×H10cm	7日	0.92mg/L	CASE-1 に対し 養生日数大
CASE-3			50kg/m <sup>3</sup>	φ5cm×H10cm	1日	3.05mg/L	CASE-1 に対し セメント添加量小
CASE-4		7.59mg/L	100kg/m <sup>3</sup>	φ5cm×H10cm	1日	2.40mg/L	汚染濃度中
CASE-5		12.56mg/L	100kg/m <sup>3</sup>	φ5cm×H10cm	1日	3.50mg/L	汚染濃度高
CASE-6		10.00mg/L	100kg/m <sup>3</sup>	40cmの立方体	1日	2.40mg/L	大型タンクリー チング用

\*1：表-4.5に土質試験結果を示す。

\*2：セメントは普通ポルトランドセメント

## (2) タンクリーチング試験

実験は環告 46 号試験と同じ固液比 1:10 となるよう純水で満たした水槽中に供試体を静置した。小型タンクリーチングの採水は、1、3、7、14、28、91 日の 6 点とし、浸漬水（溶媒）の六価クロム濃度を測定した。供試体は採水時期ごとに作製した。大型タンクリーチングでは、1、3、7、14、31、45、66、80、91 日の 9 点とした。大型タンクリーチングは一つの供試体ですべての採水を実施した。一回の採水は 250ml で、採水後の水の補充は行っていない。タンクリーチング試験のフローを図-6.2 に示す。

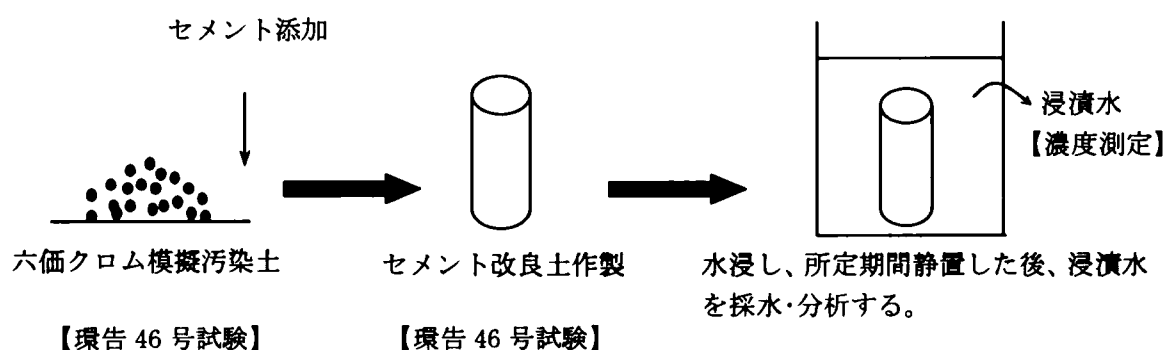


図-6.2 タンクリーチング試験の概要

## (3) 実験結果による溶出特性

図-6.3 は浸漬水の六価クロム濃度と経過日数の関係を示したものである。セメント添加量の少ない CASE-3 や水浸直前の環告 46 号試験値が高かった CASE-5 で浸漬水中の六価クロム濃度が高く推移している。水浸直前の環告 46 号試験値が同じであった CASE-4 と CASE-6 を比較すると、小型供試体の CASE-4 の溶出濃度が高いことがわかる。両者の物理的な実験条件の違いは表-6.2 に示すとおりである。固液比を等しくしたことから体積/水比は等しくなるのに対し、表面積/水比は大型供試体が小型供試体の 0.15 倍になっている。溶出濃度の低下のオーダーから類推すると、供試体の表面積に依存するものと考えられる。

深層改良土のように透水係数が周辺地盤より小さいセメント改良土では、図-6.4 に示すように、六価クロムの溶出は表面から徐々に内部へ進行していくと考えられる。この表面から内部に進行する深さを仮に溶出深さと呼び、式(6.1)のように定義する。

$$\text{溶出深さ (cm)} = \frac{\sum a_n}{A_0} \times \frac{V}{S} \quad (6.1)$$

$\sum a_n$ : 累積溶出量 (mg)、 $A_0$ : 最大溶出量 (mg)、 $V$ : 供試体の体積 (cm<sup>3</sup>)、  
 $S$ : 供試体の表面積 (cm<sup>2</sup>)

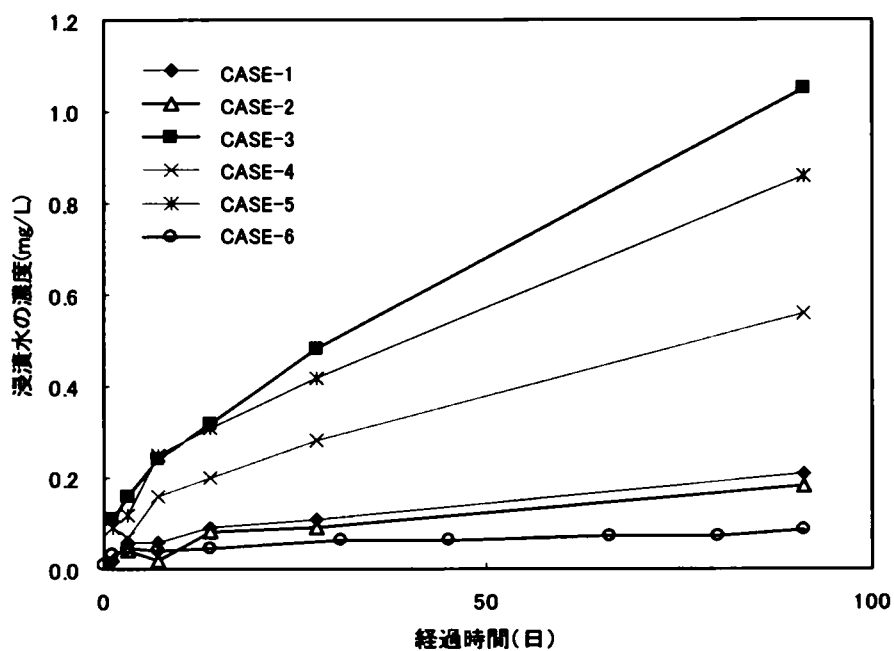


図-6.3 経過日数と浸漬水のクロム濃度との関係

表-6.2 実験条件の比較

	供試体 形状 (cm)	表面積 (cm <sup>2</sup> )	体積 (cm <sup>3</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	質量 (kg)	浸漬 水量 (L)	表面積/水比 (cm <sup>2</sup> /L)	体積/水比 (cm <sup>3</sup> /L)
小型タンク リーチング試験	φ 5cm× H10cm	196	196	1.95	0.38	3.8	51.3	51.3
大型タンク リーチング試験	40cm の 立方体	9,600	64,000	1.95	124.8	1,248	7.69	51.3
比率 (大型/小型)		49	327		327	327	0.15	1.0

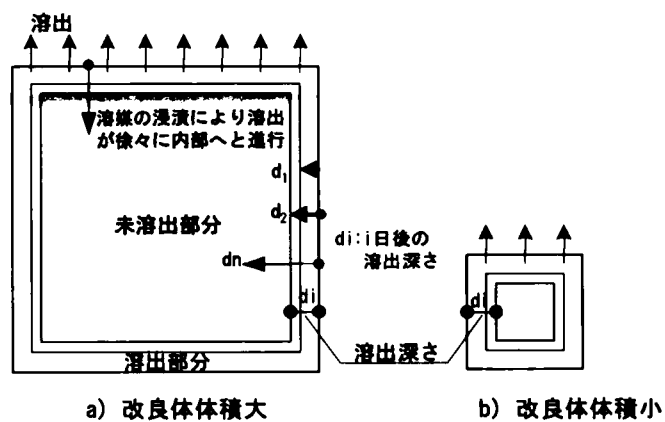


図-6.4 溶出深さの考え方

ここで、最大溶出量は環告 46 号試験による溶出濃度を溶出の最大ポテンシャルと仮定して、式(6.2)から得られる値とする。

$$A_o(\text{mg}) = \text{環告46号試験値}(\text{mg/L}) \times \text{供試体質量}(\text{kg}) \times 0.5(\text{L}) / 0.05(\text{kg}) \quad (6.2)$$

図-6.5 に示すように式(6.1)で与えられる溶出深さは、実際には浸漬の進行により各深さから徐々に溶出する量を、ある深さまで完全に溶出しそれ以深は全く溶出していない（溶出面）として求めた換算値である。浸漬による溶出のメカニズムは、表面から浸潤が始まり、最初は外部水との濃度勾配で六価クロムが溶出し、浸潤が徐々に内部に進行して濃度勾配域が拡大し、ある深度まで溶出が継続するものと考えられる。このような現象を、単純にモデル化するため、図-6.4 に示した換算値の「溶出深さ」という概念を導入した。この溶出深さの算定にあたっては、①改良体内の汚染レベル（環告 46 号試験値）は均一であり、②どの部位でも表面から同一速度で溶出が進行し、③表面から溶出面までの範囲は環告 46 号試験値と同水準で対象物質が溶出しきる、といったことを仮定している。

図-6.6 は式(6.1)で計算される溶出深さと経過日数の関係を示したものである。表-6.3 に溶出深さの計算値を示す。CASE-1、4、5、6 の値がよく一致していることがわかる。CASE-6 で経過日数が若い時期に溶出深さが大きく出ているのは大型供試体を木製型枠で作製したため、表面が粗く溶出しやすい状態となったためと推測される。これらのケースは水浸直前の環告 46 号試験値や供試体の形状が違うが、セメント添加量、養生期間、作製方法は同じであり、間隙水中の物質移動に関わるような供試体の内部構造の特性は同等と推測される。一方、CASE-2、3 は養生期間またはセメント添加量が他のケースと異なっており、溶出深さに影響する内部構造が他の供試体と異なったことが推測される。表-6.4 は小型供試体の水浸後の一軸圧縮試験結果である。溶出深さの一致している CASE-1、4、5 では一軸圧縮強さがよく一致しているが、溶出深さの一致しない CASE-2、3 では一軸圧縮強さも違った値となっている。なお、大型供試体の一軸圧縮強さは測定していない。

溶出深さはその概念が簡明であるとともに、溶出濃度で見られるような供試体の形状の違いによる影響を受けず、溶出の現象を供試体の形状と関係なく表現できる指標であることがわかる。こうしたことから溶出深さによって溶出モデルを設定することの優位性が認められる。

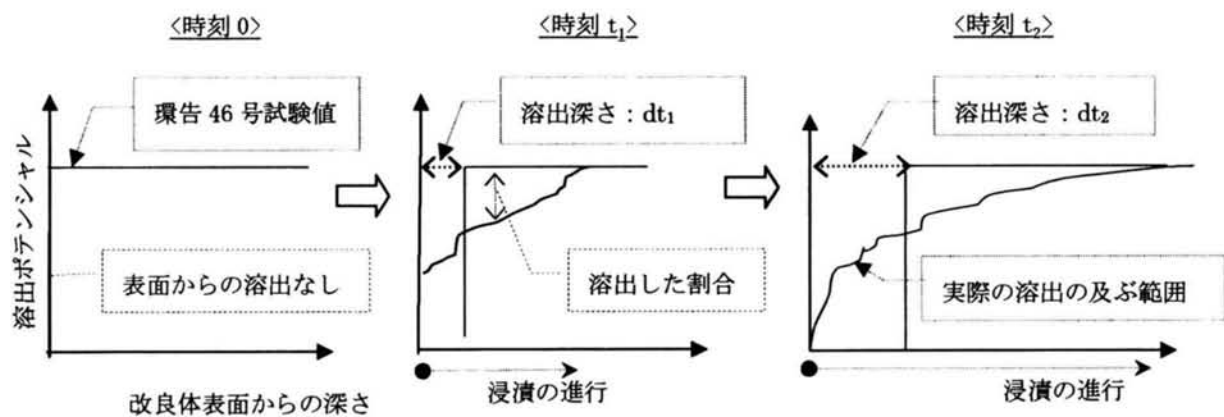


図-6.5 浸漬の進行と溶出深さ

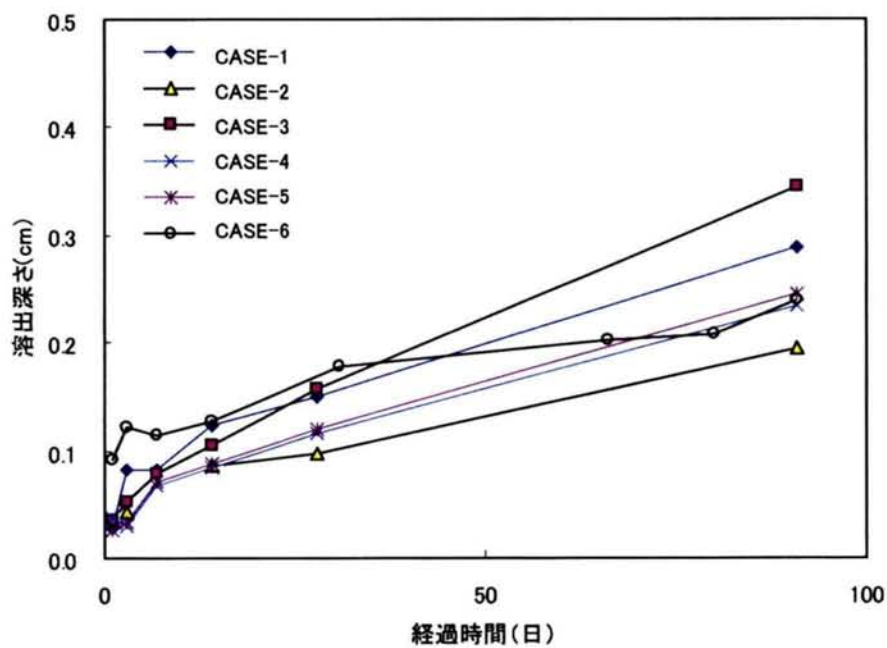


図-6.6 経過日数と溶出深さとの関係

表-6.3 溶出深さの計算値

ケース	上段：浸漬水の六価クロム濃度(mg/L) 下段：溶出深さの計算値(cm)									
	1 日	3 日	7 日	14 日	28 日	31 日	45 日	66 日	80 日	91 日
CASE-1	0.02	0.06	0.06	0.09	0.11					0.21
	0.027	0.082	0.082	0.123	0.151					0.288
CASE-2	<0.02	0.04	0.02	0.08	0.09					0.18
	-	0.043	0.022	0.087	0.098					0.196
CASE-3	0.11	0.16	0.24	0.32	0.48					1.05
	0.036	0.052	0.079	0.105	0.157					0.344
CASE-4	0.09	0.07	0.16	0.20	0.28					0.56
	0.038	0.029	0.067	0.083	0.117					0.233
CASE-5	0.09	0.12	0.25	0.31	0.42					0.86
	0.026	0.034	0.071	0.089	0.120					0.246
CASE-6	0.033	0.044	0.041	0.046		0.064	0.062	0.073	0.075	0.086
	0.092	0.122	0.114	0.128		0.178	0.172	0.203	0.208	0.239

表-6.4 水浸後の小型供試体の一軸圧縮強さ

ケース	一軸圧縮強さ (kN/m <sup>2</sup> )						
	0 日	1 日	3 日	7 日	14 日	28 日	91 日
CASE-1	516	845	1, 270	1, 632	2, 284	2, 554	3, 720
CASE-2	1, 697	1, 846	2, 052	2, 117	2, 397	3, 068	3, 463
CASE-3	352	442	400	669	848	829	1, 190
CASE-4	497	816	1, 517	1, 815	2, 406	2, 588	3, 429
CASE-5	456	728	1, 352	1, 598	1, 828	2, 588	3, 793

#### (4) 溶出深さと拡散溶出モデル

タンクリーチング試験では、水浸した供試体の間隙水中の溶質が分子拡散によって、供試体と溶媒の間にできた濃度勾配を駆動力として、屈曲した経路を移動し溶出する。こうした溶出挙動は Fick の第 2 法則に従うことが知られている。供試体内の溶質移動は 1 次元拡散移動とし、間隙水の溶質濃度を  $C$  とすると、位置  $x$  (供試体表面の座標:  $x=0$ )、時刻  $t$  において式(6.3)の支配方程式が成立する。



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.3)$$

ここで、 $D_e$ は供試体内の有効拡散係数であり、 $x$ 、 $t$ によらず一定とみなされる。有効拡散係数は分子拡散係数に対して、間隙中の移動経路での捕捉や屈曲のファクターによって補正されたものである。

供試体は等質であり溶質濃度が均一に分布し供試体の表面の濃度が一定に保たれるという仮定で式(6.3)の解は次式のように得られる。

$$\frac{C - C_{\max}}{C_s - C_{\max}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right) \quad (6.4)$$

ここで、 $C(x,0) = C_{\max}$ は供試体内の初期の溶質濃度、 $C(0,t) = C_s$ は供試体表面の濃度でいずれも一定値である。 $\operatorname{erfc}$ は余誤差関数である。

タンクリーチング試験においては、供試体の表面は十分な溶媒で希釈されることから供試体表面の濃度  $C_s = 0$  と仮定すると、式(6.4)の解として次式が得られる。

$$M_t = \int_0^t -D_e \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} dt = 2C_{\max} \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (6.5)$$

ここで、 $M_t$ は時刻  $t$  までの溶質の溶出量である。 $M_t S = \sum a_n$  より、

$$\sum a_n = 2SC_{\max} \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (6.6)$$

ここで、 $C_{\max} = \frac{A_0}{V}$  とおくと、

$$\sum a_n = 2A_0 \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (6.7)$$

従って、

$$\frac{\sum a_n}{A_0} \times \frac{V}{S} = 2\sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (6.8)$$

このように、タンクリーチング試験による溶出挙動は、Fick の法則に基づく一般的な拡散溶出モデルで表現される<sup>3),4)</sup>。同時に、式(6.8)の左辺は式(6.1)で定義した溶出深さと同じものである。式(6.8)では溶出深さが供試体の形状の違いによる影響を受けず、物質移動に関わる供試体の内部構造の違いによる影響を受けることを、有効拡散係数によって与えている。実験結果より計算した溶出深さと式(6.8)を同定することによって溶出モデルを設

定することが合理的であることがわかる。ただし、この式は均質の供試体に対し、溶媒を定期的に交換することで供試体の表面濃度を 0 と仮定して導かれている。従って、今回のように溶媒を交換しないタンクリーチングでは、水浸後の経過時間が長いものは溶媒濃度の影響で溶出速度が低下することが考えられ、式(6.8)と同定することで得られる有効拡散係数は、厳密には実際よりも小さく評価している可能性がある。図-6.7 は溶出深さが同等と考えられるタンクリーチング試験の CASE-1、4、5、6 について、表-6.3 に示す計算値を式(6.8)で回帰したものである。縦軸に溶出深さを表す  $\sum a_n/A_0 \times V/S$  を、横軸に  $\sqrt{t}$  をとり、原点を通る直線で回帰する。この直線の傾きは  $2\sqrt{D_e}/\pi$  であることから、有効拡散係数は  $D_e = 6.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  として求められる。

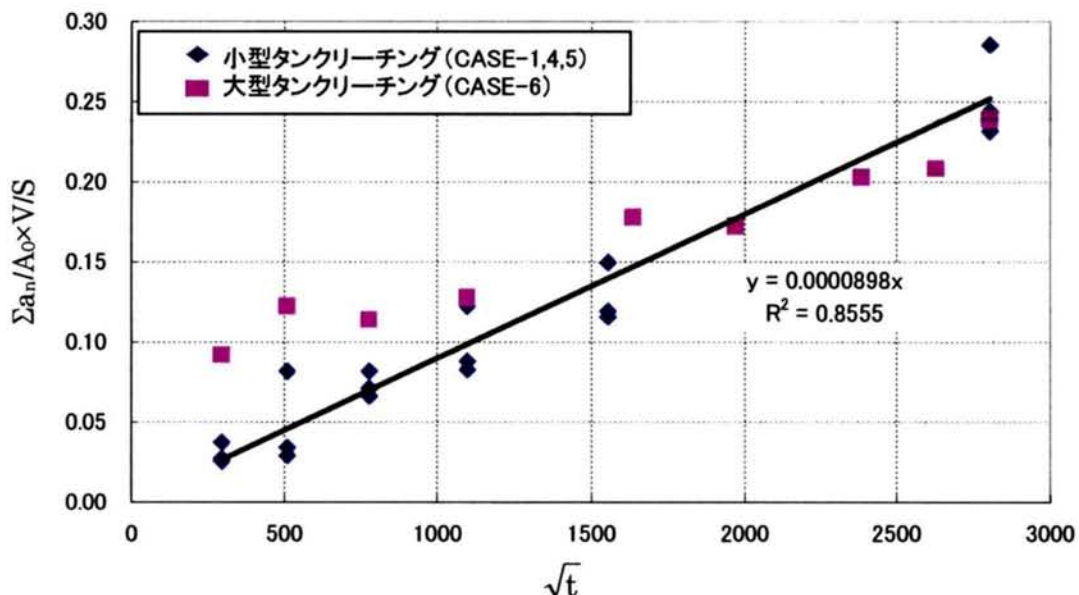


図-6.7 有効拡散係数の同定

#### (5) 溶出モデルの設定

以上の結果から、タンクリーチング試験による溶出特性と Fick の法則より、数値解析の入力値とする溶出モデルについて、次のように設定することが提案される。

- 1) 深層改良土のようにセメント改良土の透水係数が周辺地盤より小さい場合、改良土の表面から地下水等が徐々に内部に浸漬することにより溶出する。このため、Fick の法則に基づき、式(6.7)から累積溶出量を定める。
- 2) 有効拡散係数は供試体の内部構造が異なることによって変わりうるため、タンクリーチング試験結果と同定することにより求める。
- 3) 最大溶出量は環告 46 号試験の溶出濃度より式(6.2)によって求めた値とする。

### 6. 3 六価クロムの移動特性に関する実験と数値解析

#### (1) 大型土槽による移動特性の実験

セメント改良土を設置した地盤中に地下水を流下させ、実地盤に近い状態で改良土からの六価クロムの溶出状況及び下流地盤への拡散状況を把握した。図-6.8 に土槽実験の概要を示す。縦 8m×幅 4m の大型土槽に美浦産の砂質土を厚さ 20cm ごとによくタンパで締め固め、高さ 2m まで盛り立てた。砂質土層の上下流には碎石層を設置した。セメント改良土は一辺 40cm の立方体供試体を大型タンクリーチング用と同様に作成し、土槽底より約 80cm の高さに設置し、水位を所定の高さまで上げた。セメント改良土の作製条件を表-6.5 に示す。地下水の実流速は 1.13m/day（有効間隙率を 0.4 と仮定）であった。採水ポイントは供試体の下流面より 25、50、100、200、400cm の 5 点とした。

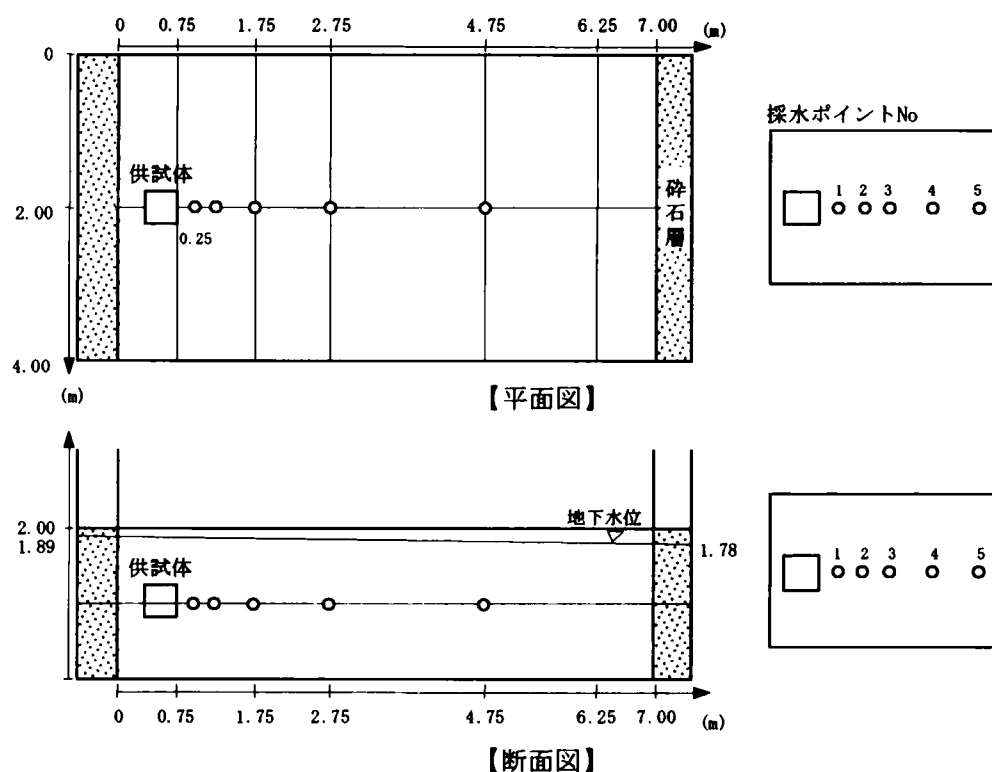


図-6.8 土槽実験の概要

表-6.5 セメント改良土の作製条件（大型土槽実験）

六価クロム模擬汚染土		セメント改良土の作製条件			
土の種類	環告 46 号試験値	セメント量 (*2)	形状	養生 期間	水浸直前の 環告 46 号試験値
砂質土 (美浦産) (*1)	12.56mg/L	100kg/m <sup>3</sup>	40cm の立方体	1 日	3.50mg/L

\*1：表-4.5 に土質試験結果を示す。

\*2：セメントは普通ポルトランドセメント

## (2) 溶出モデルを用いた数値解析

大型土槽実験から得られた実測値が、前節で設定した溶出モデルを用い、数値解析により再現できるかどうかを確認する。式(6.7)で与えられる溶出量は累積であるため、時間ごとの溶出量は式(6.9)で与えられる。

$$a_t = A_0 \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \quad (6.9)$$

ここで、 $a_t$ は時刻  $t$  の溶出量である。供試体からの溶出フラックスを  $q_t$  とすると、 $q_t S = a_t$  より、

$$q_t = \frac{a_t}{S} = \frac{A_0}{V} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \quad (6.10)$$

最大溶出量の  $A_0$  は表-6.5 に示す供試体の水浸直前の環告 46 号試験値より式(6.2)で求めた値とし、有効拡散係数は同じ条件で作製したタンクリーチング試験の同定結果を用い、 $D_e = 6.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  とする。入力に用いた溶出モデルを図-6.9 に示す。なお、式(6.10)によれば、 $t=0$  のときの溶出フラックスは無限大となるが、ここでは式(6.7)に基づき、解析における最小時間ステップとした  $t=30$  分までの累積溶出量を求め、これを  $t=0 \sim 30$  分の間で時間平均したものを溶出フラックスとして用いた。利用した解析コードは第 5 章と同様に二次元有限要素法のオイリアン-ラグランジアン飽和・不飽和浸透流-移流分散解析プログラム「Dtransu2D・EL」<sup>5)</sup> である。表-6.6 に解析に用いたパラメータを示す。縦分散長は実験モデルの規模から決定した。また、横分散長は縦分散長の 1/10 として設定した<sup>6)</sup>。図-6.10、6.11 に解析モデル、解析メッシュを示す。解析メッシュ分割数は節点数 2911、要素数 2800 でセメント改良土の外周要素に溶出モデルを入力した。

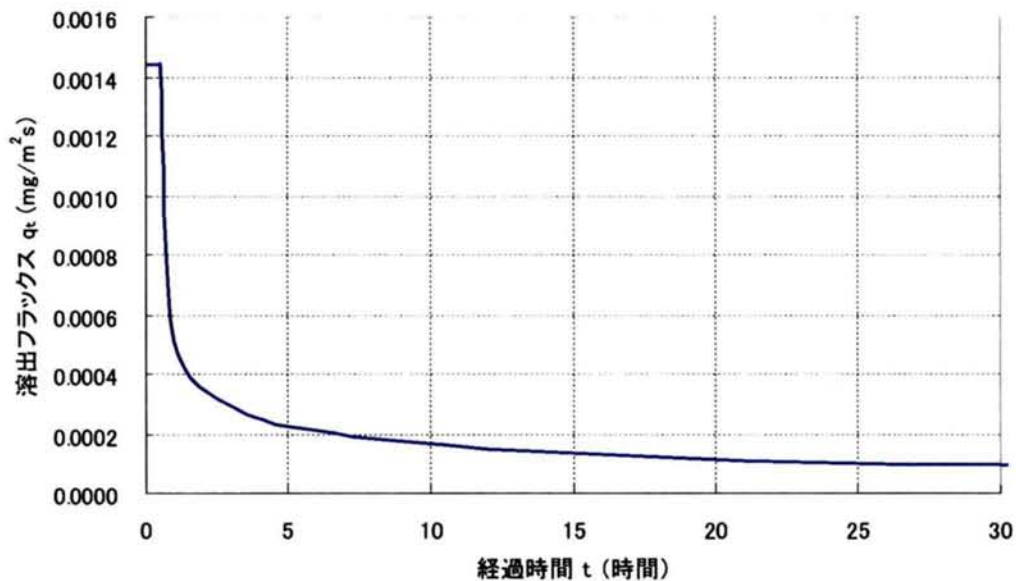


図-6.9 溶出モデル

表-6.6 解析に用いたパラメータ

透水係数	$4.63 \times 10^{-2} (\text{cm/s})$
縦分散長	0.1 (m)
横分散長	0.01 (m)
有効間隙率	0.4
遅延係数	変数
動水勾配	0.01
実流速	1.0 (m/day)
分子拡散係数	$1.0 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$
屈曲率	0.4

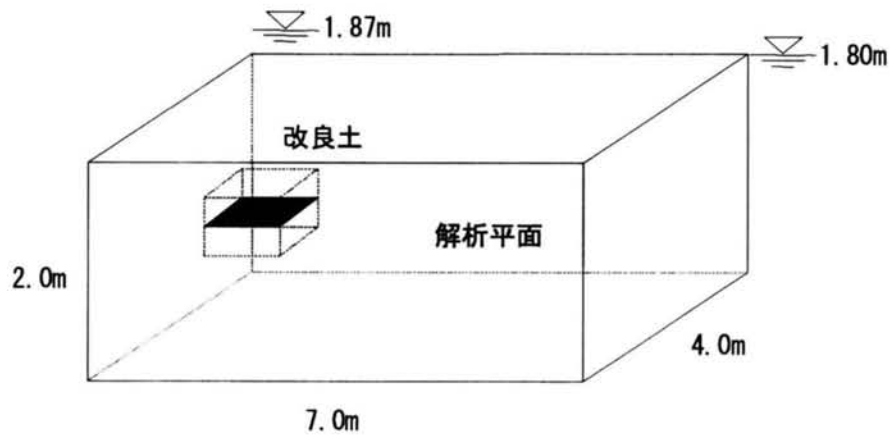


図-6.10 解析モデル図

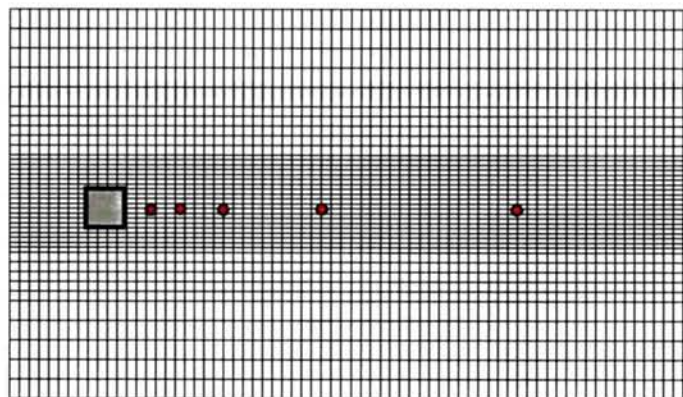


図-6.11 解析メッシュ図



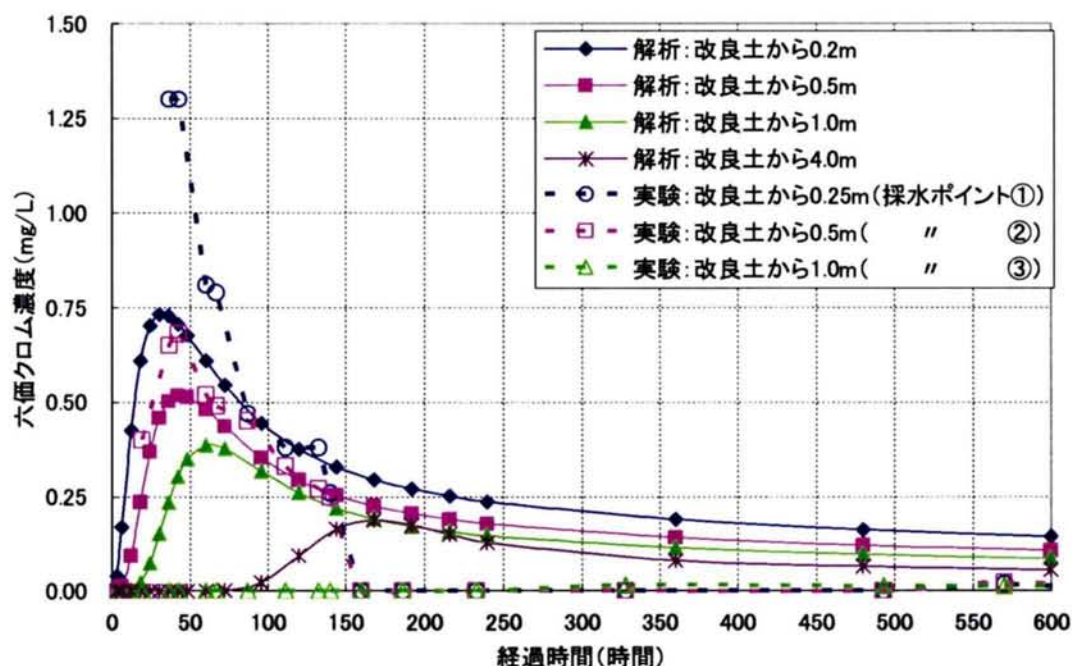


図-6.12 実験と数値解析結果の比較

### (3) 実験及び数値解析の結果と考察

図-6.12 に大型土槽実験での溶出濃度の実測値と数値解析結果を示す。実験結果では、採水ポイント①の断面で急激な濃度上昇がみられるが、その原因としては、流れ場の乱れによる影響と考えられる。また、タンクリーチング試験時と同様に、供試体は木製型枠で作製されたため、表面が粗く初期に溶出しやすい状態であったことも一因と思われる。採水ポイント②では六価クロムの溶出濃度のピークは40時間後に現れている。①と比較して溶出濃度の低減は緩やかである。採水ポイント①②とも150時間経過以降ほとんど六価クロムが検出されなくなった。供試体から25cm離れた採水ポイント①で検出されなかったことからこの間に捕捉された影響より供試体からの溶出が低下したものと考えられる。採水ポイント③において400時間付近で僅かに六価クロム濃度の立ち上がりが観測されたが、600時間経過まで六価クロムの溶出はほとんど見られなかった。

数値解析結果では、採水ポイント②の断面で実験の実測値と同定した。この結果、遅延係数を1.3とすることでピークの位置が一致し、その後150時間までの低下の状況をよく再現している。ピーク値は実測値が計算値より大きな値となった。150時間経過後は実験結果がほとんど六価クロムを検出しなくなったため、計算値が大きくなった。しかしながら、実験結果と解析結果は概ね同様な傾向を示しており、提案した溶出モデルを用いて土槽実験結果をある程度再現できることが分かる。採水ポイント③において、解析では遅延係数

を 1.3 としたため早い時点で溶出が見られたが、実験ではほとんど溶出が見られなかった。400 時間付近で見られた六価クロム濃度の僅かな立ち上がり、採水ポイント①②での初期のピーク濃度が移行したものとすると解析の改良土から 1.0m の六価クロム濃度との比較でもわかるように 10 以上の大きな遅延係数を考慮する必要がある。実際の地盤においては、改良土から離れた下流域では、地下水中の六価クロム濃度の低下とともに遅延係数が大きくなり、さらに移動が抑制されるものと考えられる。今回の実験では pH の測定を行っていないため、図-5.19 に示したバッチ試験による遅延係数との比較が難しいが、採水ポイント①②付近では改良土の影響による高い pH であったことが推測され、その高い濃度では遅延係数は 5~10 程度と見込まれる。また、採水ポイント③付近では pH は低下し、低い濃度から遅延係数は 100 以上の値であることが推定される。こうしたバッチ試験結果に基づく推定は、実験結果と数値解析結果の同定から得られた結果と傾向としては一致している。また、第 5 章と同様に数値解析では減衰項を考慮していないが、実際の地盤では強い吸着や還元作用による減衰が現れていると推測される。

## 6. 4 まとめ

前章で検討した浅層改良と同様に深層改良においても、改良土は環告 46 号試験でその汚染状況を把握される。また、改良土から周辺地盤に溶出する六価クロムの影響予測において、同様の数値解析を用いることが考えられる。本章では、この数値解析への入力値となる六価クロムの溶出モデルを、深層改良土の溶出特性を考慮して、タンクリーチング試験によって求めることを検討した。また、汚染状況の一般的な指標とされる環告 46 号試験値が、影響予測の過程においてどのような説明変数として扱われるかについて検討した。

タンクリーチング試験では、供試体の形状、強度、初期汚染濃度を変えて実験を行った。その結果、溶出深さを定義し、その値が改良土（供試体）の形状に影響を受けない指標となりうることを、Fick の法則による拡散溶出モデルと同定することにより溶出モデルを設定することが合理的であることを明らかにした。また、環告 46 号試験値を最大溶出ポテンシャルと仮定することで溶出モデルとの関連づけを行った。

溶出モデルは、物質移動に関わる改良土の内部構造による影響を有効拡散係数として特定した溶出曲線で表現される。この溶出モデルによって大型土槽実験の実測値を数値解析で再現し、その適用性を確認した。今回の実験では、供試体から溶出した六価クロムは、溶出モデルより初期に大きく、時間経過による低下がより急激な傾向を示した。タンクリーチング試験でも見られたように、初期の溶出が大きくなった理由は供試体の作製上の問題と考えられるが、溶出の終息は、図-6.5 に示した浸漬の進行から次のような要因が考えられる。①改良体内部まで浸潤しなくなる、②供試体表面の濃度が上がり改良体内との濃度勾配が低下する、③改良体内部での移行阻害（吸着など）が卓越する、④溶出物質が枯

渴する、などが挙げられる。この中でタンクリーチング試験と大型土層実験の条件から大きく異なるのは供試体周辺が溶媒か地盤中の間隙水かによる差と考えられる。従って①③④は該当せず、②の供試体表面の六価クロム濃度が溶媒の場合より早期に濃度が上昇し、改良体内との濃度勾配が低下したものと考えられる。

本章で検討した溶出モデルの設定には、有効拡散係数を特定する必要がある。有効拡散係数は改良土の作製条件の影響を受けるように、物質とともに改良土の内部構造によって決まる値である。式(6.11)は物質によって決まる分子拡散係数との関係を表したものである<sup>4)</sup>。

$$D_e = \frac{D_o}{R \cdot \tau} \quad (6.11)$$

ここで、 $D_o$ は分子拡散係数、 $R$ は間隙中の溶質を化学的に捕捉する因子、 $\tau$ は物理的な遅延または屈曲に関する因子である。いずれも何らかの実験によって求める必要がある。

従って、セメント改良土ごとにタンクリーチング試験等を実施して有効拡散係数を求めるという煩雑さが残ることになる。今後、有効拡散係数のデータが収集されることによって、簡便な値の決定方法が望まれる。

## 参考文献

- 1) Kohashi, H., Tsuneoka, N., Obata, T. and Kurumada, Y.: Study on the Leaching Characteristics of Solidified Soil, 第48回地盤工学シンポジウム論文集, 地盤工学会, pp. 397-402, 2003.
- 2) 山田哲司, 大山 将, 嘉門雅史: 重金属類汚染土壌のセメントによる固化・不溶化処理について, 土と基礎, Vol. 50, No. 10, pp. 10-12, 2002.
- 3) 嘉門雅史, 乾 徹, Boutouil, M., 鄭 載衡, 佐々木和憲: 重金属汚染土のセメント封じ込め処理の長期安定性に関する基礎的評価, 第36回地盤工学研究発表会, 徳島, 2001.
- 4) Eighmy, T.T., Crimi, D., Whitehead, I.E., Zhang, X. and Gress, D.L.: The Influence of Monolith Physical Properties and Integrity on Dissusional Leaching Behavior of Asphalt Pavements Constructed with MSW Combustion Bottom Ash, Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice, Elsevier, Amsterdam, pp. 125-137, 1997.
- 5) 西垣 誠: 誌面講座 地下水数値計算法(13)2-4 物質輸送のその他の解析法—オイラリアン—ラグランジアン法 (E L 法) —, 地下水学会誌, Vol. 33, No. 4, pp. 265-276, 1991.
- 6) (社)地盤工学会: 地盤工学・実務シリーズ15—土壌・地下水汚染の調査・予測・対策—, pp. 104-107, 2002.



## 7. 周辺地盤への六価クロム拡散の数値解析例と対策

### 7. 1 概説

本章では、第5、6章で検討した影響予測手法によって浅層改良土と深層改良土について、それぞれ代表的な地盤条件を対象に数値解析を行い、その適用性を確認する。また、数値解析の結果、周辺地盤に影響を及ぼしやすい外力、境界条件について整理し、第4章で検討した六価クロムの周辺地盤における挙動と総合的に勘案して、既設改良土の周辺環境への影響把握と対策の留意事項をまとめる。

### 7. 2 浅層改良土の数値解析例

#### (1) 影響予測の手順

第5章で検討した数値解析を用いて実際に影響予測を行う。図-7.1に全体の解析手順を示す。改良土からの六価クロムの溶出特性及び周辺地盤での六価クロムの移動特性については第5章で検討した。ここではまず実地盤のモデル化について検討する。その後、二次元有限要素法のオイラリアン－ラグランジアン飽和・不飽和浸透流－移流分散解析プログラム「Dtransu2D・EL」を用いて数値解析を行った結果を示す。

#### (2) 実地盤のモデル化と浸透流解析

解析を行う地盤モデルとして、図-7.2の5つの形状について考える。モデルはいずれも左右対称で盛土中心からの片断面とした。CASE-1の基本断面では側方は解析対象外とし、CASE-2～5はそれぞれ側方の影響を考慮に入れた。セメント改良体及び地盤に流入する雨水量を求めるため、舗装で被覆された路面、植生のある法面、及び被覆のない地盤について、図-7.3に示す単純化した一次元モデルでピークカットを用いた雨水の浸透流解析を行った。解析条件と結果を表-7.1に示す。透水係数として、舗装は密粒度アスファルトを地盤は砂質土～シルトを想定した値とした。降雨の地盤への浸透能  $I_r$  は、図-7.4に示す水分特性曲線より体積含水率と比透水係数の関係から求めた。体積含水率は、降雨外力によって計算されるが、解析開始時点は降雨外力がなく計算できないため、地中水の動きがない状態を仮定して、地下水深度から決定している。降雨入力時間ステップは1時間とし、入力降雨は図-7.5に示す気象庁による東京1993年の降雨データとした。この結果、舗装や植生で被覆されている改良体や地盤への雨水の流入量は僅かであり、被覆のない地盤には年間降雨の55%が浸透する。図-7.6に被覆状況ごとの年間降雨の累積流入量を示す。

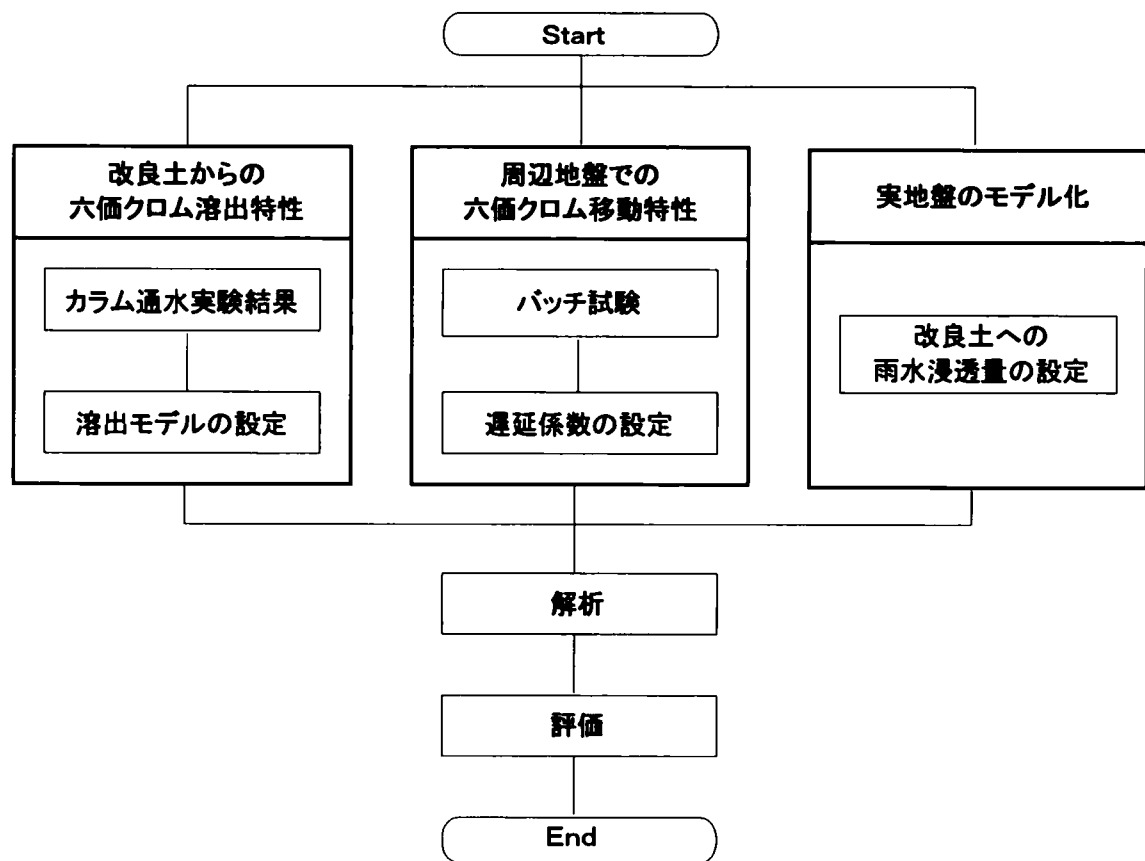


図-7.1 解析手順

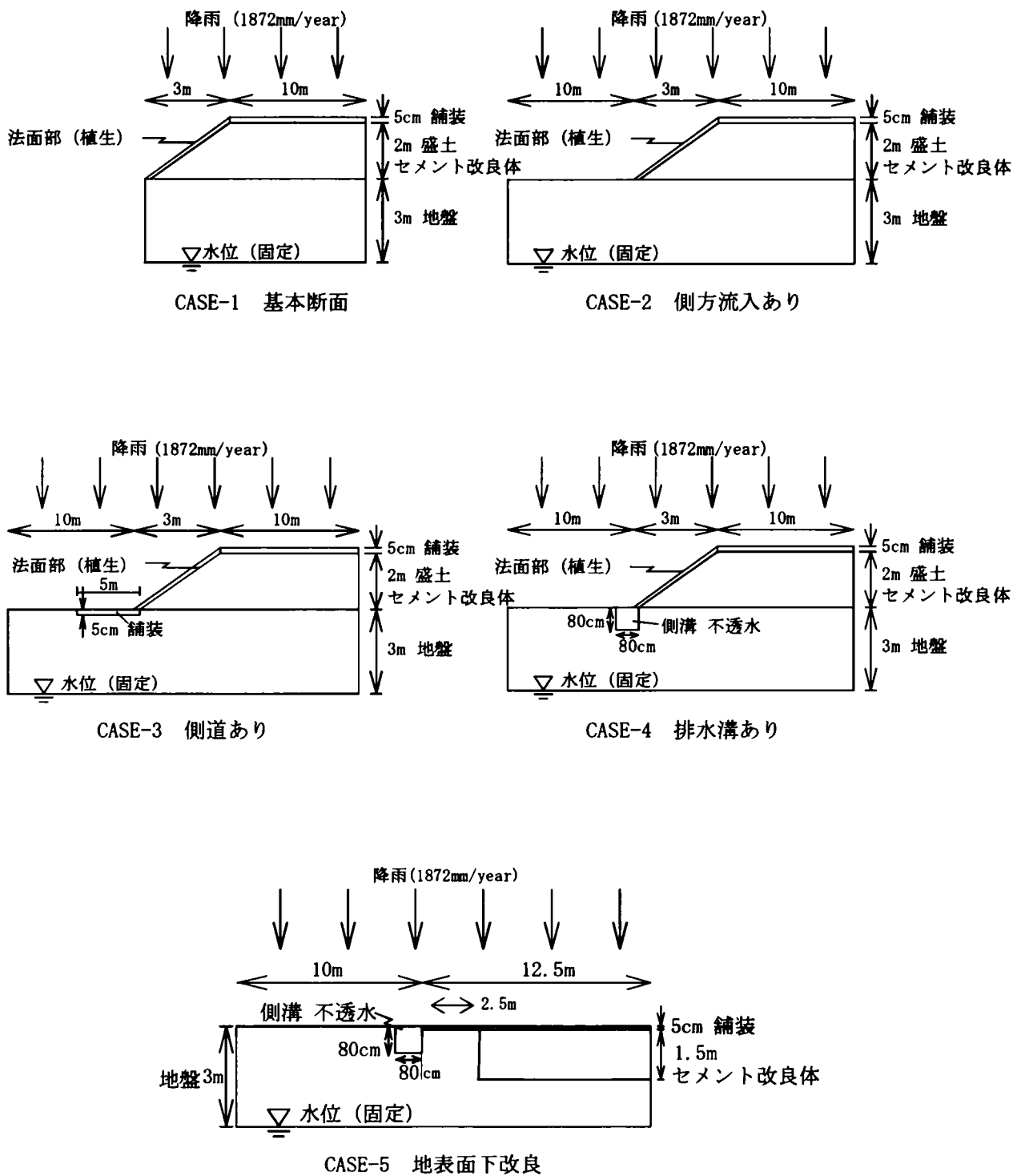


図-7.2 地盤モデル図

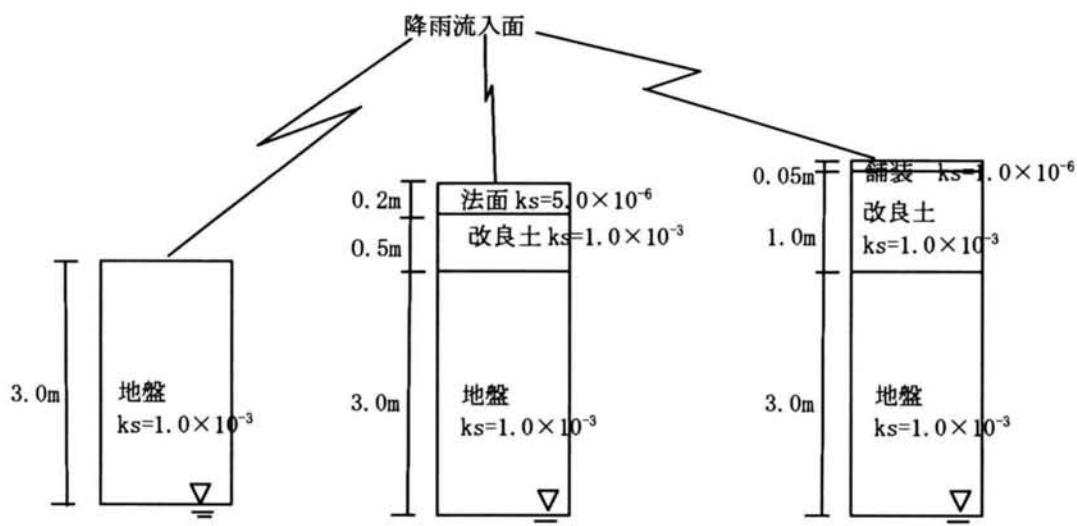


図-7.3 浸透流解析モデル

表-7.1 浸透流解析条件と結果

被覆状況	覆土	覆土の飽和時 透水係数 $k_s$ (cm/sec)	覆土の一時間 あたりの浸透能 $I_r$ (mm/h) (*1)	年間降雨 流入量 (mm)	降雨 流入率 (%) (*2)
なし	地盤 (砂質土 ～シルト)	$1.0 \times 10^{-3}$	3.6	1022	54.6
植生	法面	$5.0 \times 10^{-6}$	0.025	16.2	0.86
舗装	舗装 (密粒度 アスファルト)	$1.0 \times 10^{-6}$	0.0051	3.23	0.17

\*1: 降雨の覆土（不飽和状態）への浸透可能な流速。 $I_r$ を越えた降雨はカットされる。表中の値は解析初期時点の値。

\*2: 降雨流入率＝年間降雨流入量／年間降雨(1872mm)×100

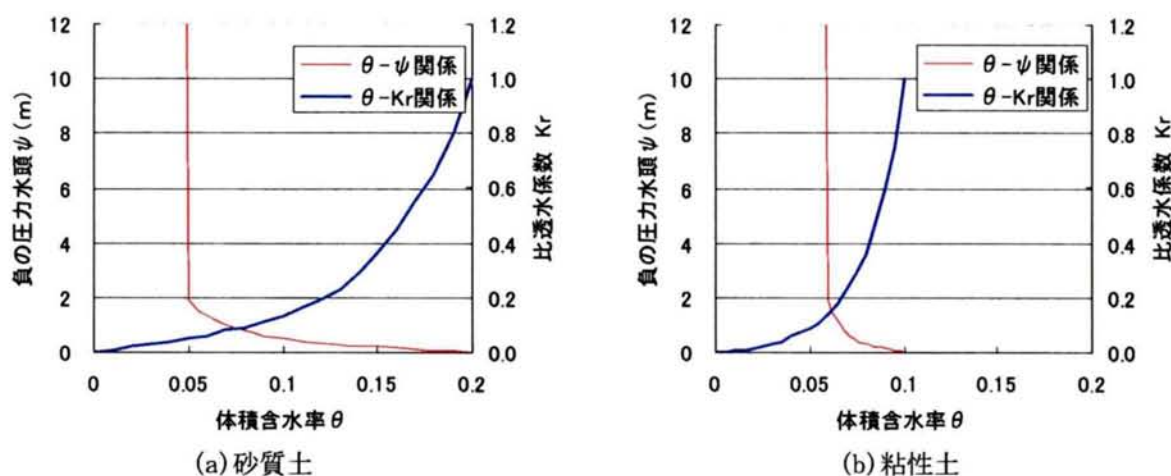


図-7.4 不飽和領域における水分特性

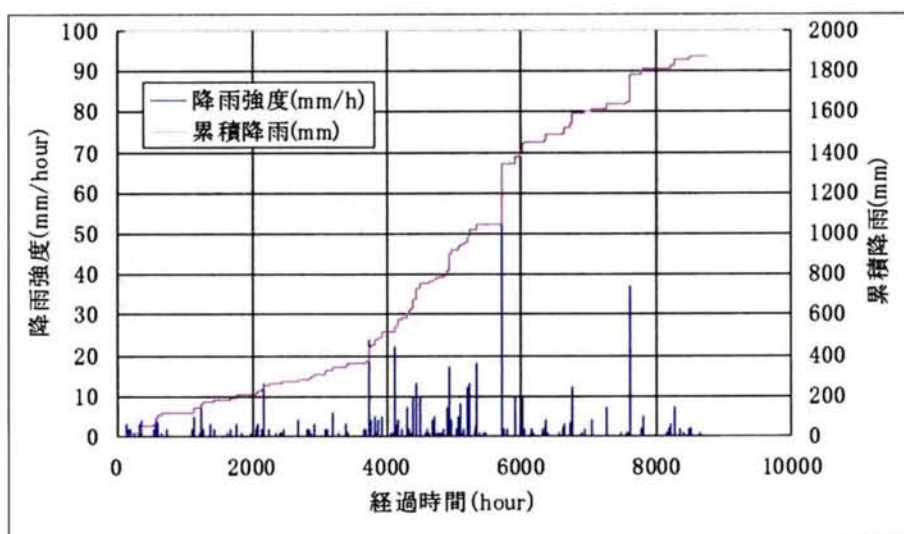
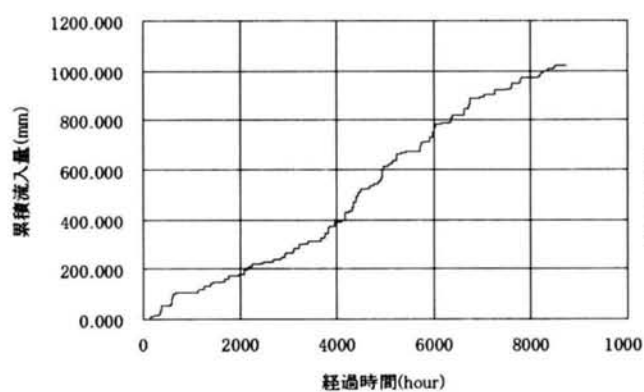
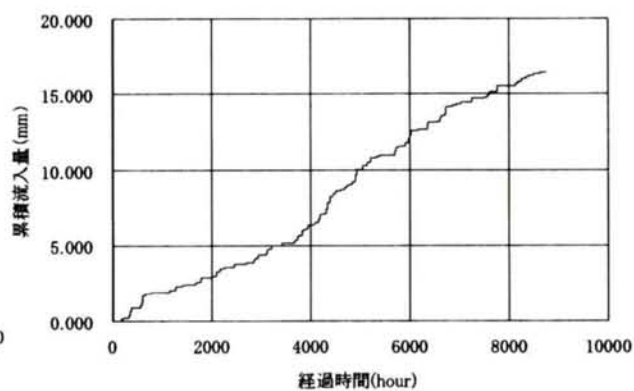


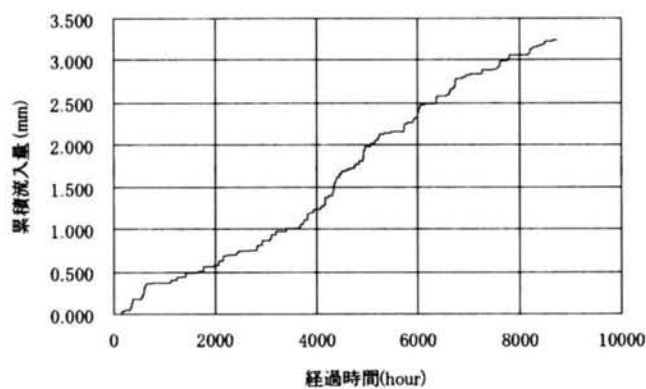
図-7.5 降雨データ(気象庁、東京 1993 年、年間降雨 1872mm)



(a)被覆状況：なし



(b)被覆状況：植生



(c)被覆状況：舗装

図-7.6 年間降雨の累積流入量

### (3) 移流分散解析

浅層改良土から溶出した六価クロムの地盤中での移動特性を明らかにするために、移流分散解析を行う。ここでは長期間の解析を行うことから、図-7.6 で与えられる降雨強度の年間の変化による影響は小さいと考えられる。また解析において年間変化を考慮せずに平均化した一定降雨強度とした方が計算時間上有利である。5年間の予備解析では年間変化を考慮してもしなくてもその影響はほとんどなかったことから、平均化した一定降雨強度として解析を行った。解析は図-7.2 の5つの地盤モデルについて行った。解析条件、解析パラメータを表-7.2、7.3に示す。改良土の透水係数は実際にはもっと小さいと考えられるが、ここでは第5章の大型土槽実験と同じ値とした。解析期間は200年とした。改良土からの六価クロム溶出量は5.2節で設定した溶出モデルの長方形型を用い、図-7.7のように定めた。舗装下の改良体から解析期間中に溶出が終了することはない。法面下では改良体の厚さによって溶出が早期に終了する部分があるが、ここでは考慮していない。図-7.8に、解析のメッシュ(CASE-2)を示す。メッシュは一辺20cmの四角形要素とし、節点数は2458、要素数は2319である。改良体の底面に、濃度固定節点として0.3mg/Lの濃度を解析期間にわたって入力した。また地下水面(モデル底面)では、地下水により流出することとし、濃度をゼロとした。

表-7.2 解析条件

地盤 モデル	飽和透水係数(cm/sec)				地下水位 (m) (*1)	降雨流入量 (mm/year) (*2)
	舗装	法面	改良土	地盤		
CASE-1~5	$1.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	-3.0	3.23~1022

\*1: 図-7.2 参照

\*2: 表-7.1、図-7.6 参照

表-7.3 解析に用いたパラメータ

	パラメータ	地盤	改良土
浸透流 解析	飽和透水係数 (cm/sec)	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
	有効間隙率	0.2	0.2
	比貯留係数 (1/m)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$
	不飽和領域の水分特性	図-7.4(a)	図-7.4(b)
移流分散 解析	縦分散長 (m)	0.1	—
	横分散長 (m)	0.01	—
	分子拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{sec}$ )	$1.0 \times 10^{-9}$	—
	遅延係数	70	—

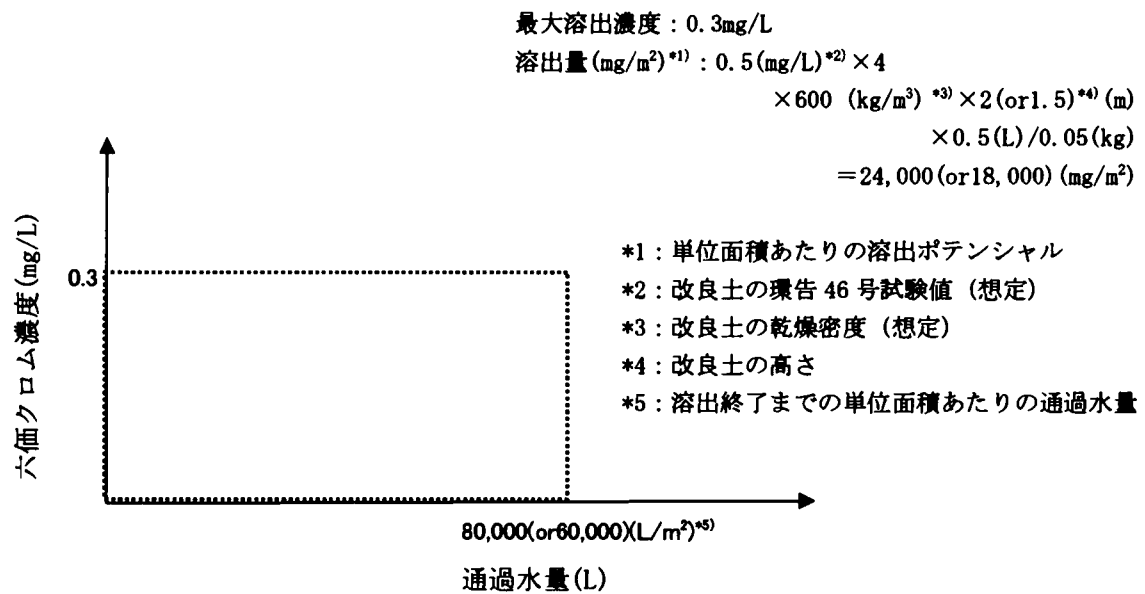


図-7.7 溶出モデル

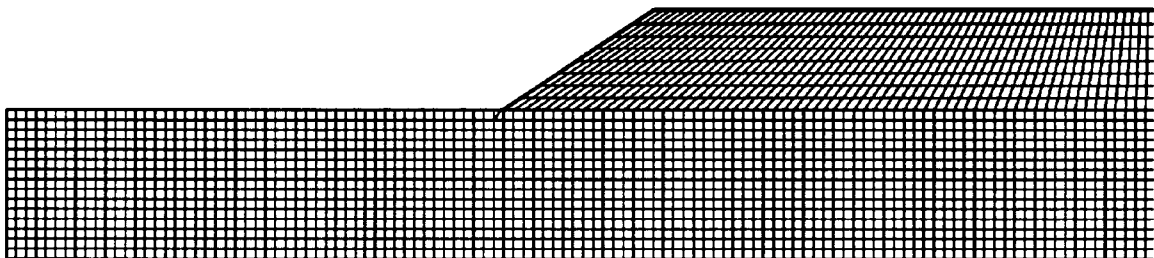


図-7.8 解析メッシュ図 (CASE2)

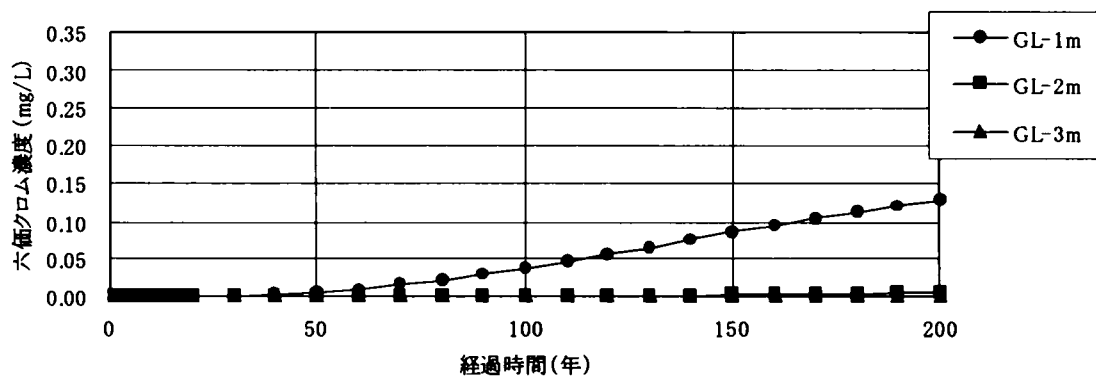
#### (4) 解析結果

改良土下の地盤中の六価クロム濃度の時系列変化を図-7.9 に示す。各深度における六価クロムの最大濃度を示している。図-7.10 は 100 年経過時の濃度コンター図である。これらの結果から地盤モデルによる六価クロムの移動の特徴として次のように整理される。

- 1) 舗装や植生により改良土の上部が被覆されることで六価クロムの下方への移動は抑制され、200 年の解析期間では地下水にほとんど影響しない。
- 2) CASE-1 の濃度コンターでは、法面の雨水流入率が高いことによる影響が現れている。
- 3) CASE-1 と CASE-2 を比較すると、改良体端部で下方の地盤への六価クロムの移動が大きく異なる。これは被覆のない側方地盤の雨水流入量が法面や舗装に比べて 60～300 倍大きいため、側方地盤から回り込んだ浸透水により、移動が促進された影響と考えられる。
- 4) 改良体端部と側方地盤の間に舗装や側溝を設けた CASE-3、4 では側方地盤から回り込む浸透水の影響が軽減されるため、六価クロムの移動は CASE-1 と類似している。
- 5) 地表面下を改良した CASE-5 も側方地盤からの浸透水の影響を軽減することによって、六価クロムの移動は CASE-3、4 とよく似た傾向を示す。

本解析で明らかになったように、改良体上部の被覆により、六価クロムの移動は抑制される。ただし、側方からの浸透水の流入によって六価クロムの移動が促進されるため、その影響を排除するような対策をあわせて実施する必要がある。図-7.11 に CASE-2 の圧力水頭のコンターと流速ベクトルを示す。被覆のない地盤の地表面部では降雨時に体積含水率が高くなるため圧力水頭が上昇し、被覆された地盤より相対的に圧力水頭が高くなる。このため地中水の回り込みが発生する。

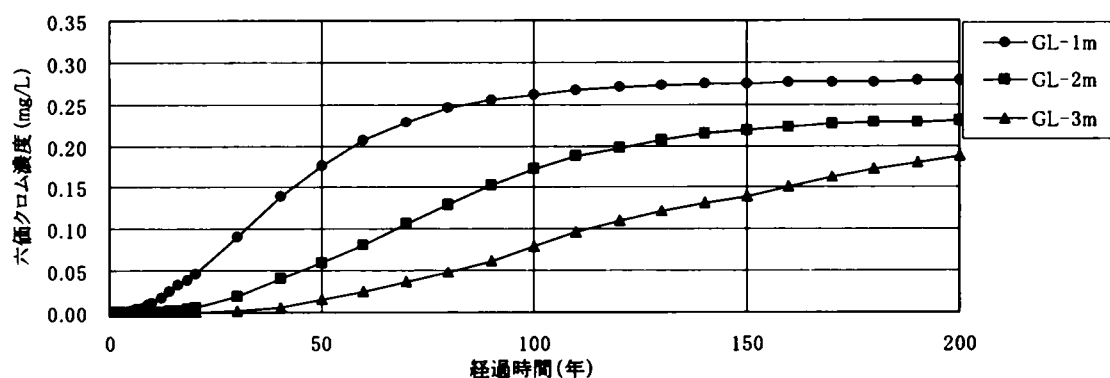
なお、実際の地盤では、雨水に対し蒸発散の影響が加わる。日本の平均蒸発散量は年間 600～700mm といわれており<sup>1)</sup>、こうしたことを考慮すると、改良体に流入し地下水に至る雨水量はさらに低下すると考えられる。



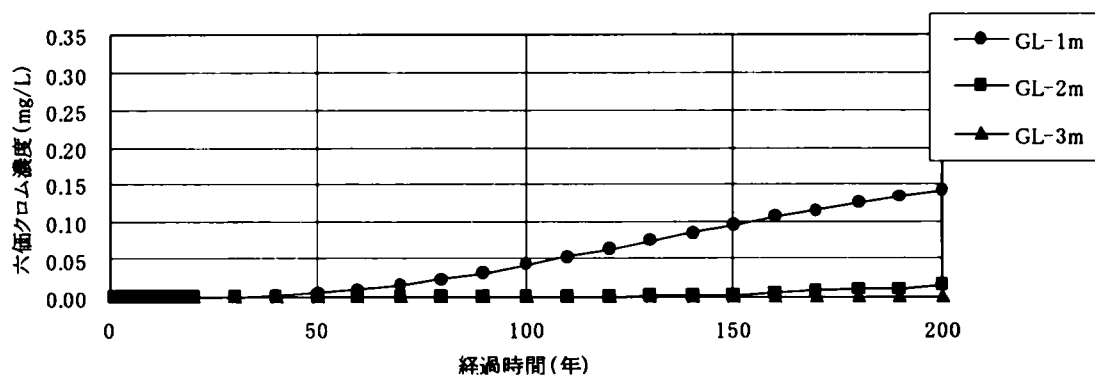
CASE-1 基本断面

図-7.9(1) 濃度時系列変化

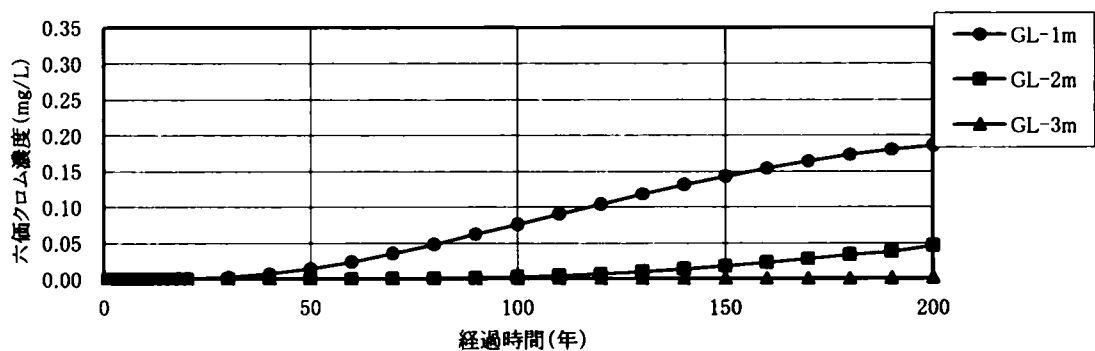




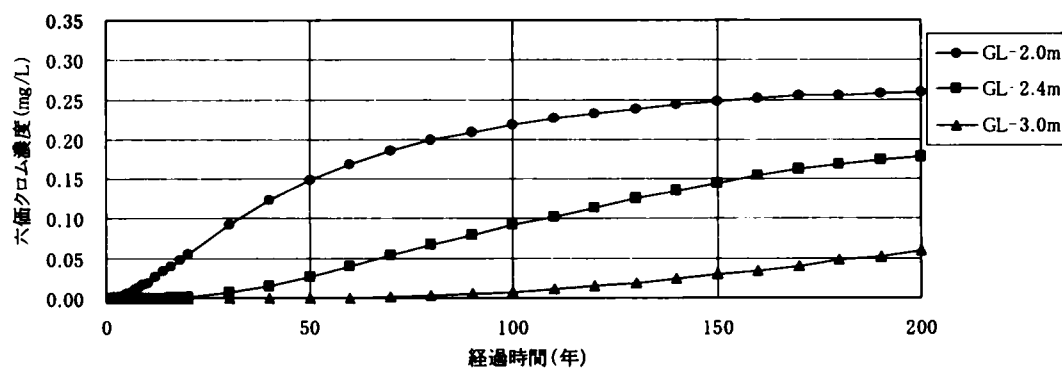
CASE-2 側方流入あり



CASE-3 側道あり

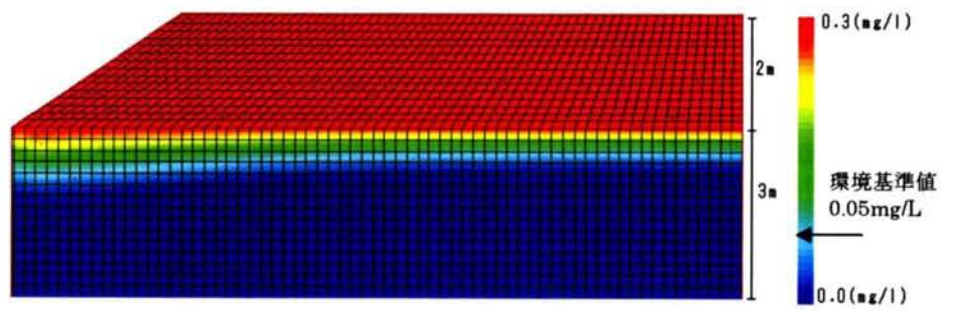


CASE-4 排水溝あり

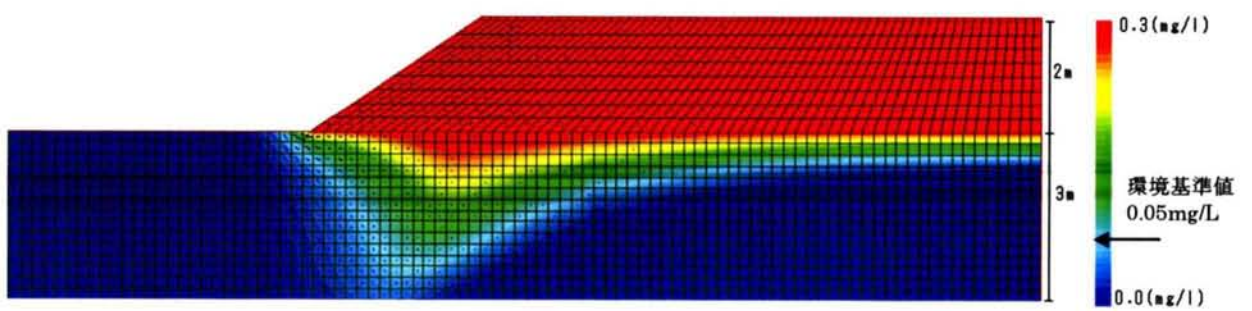


CASE-5 地表面下改良

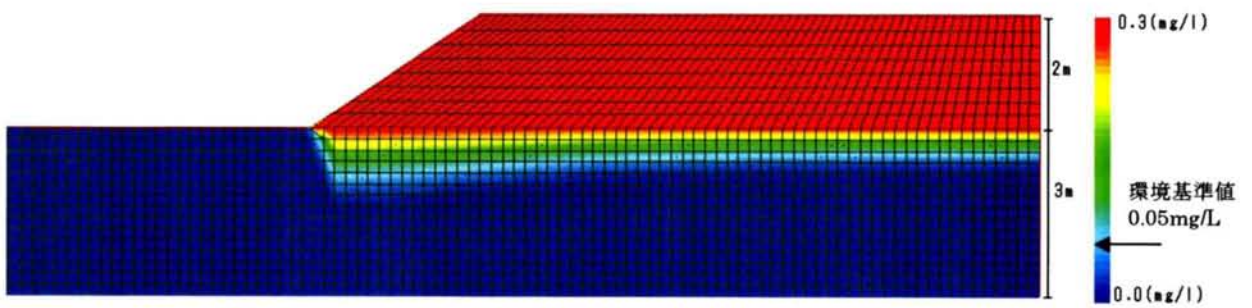
図-7.9(2) 濃度時系列変化



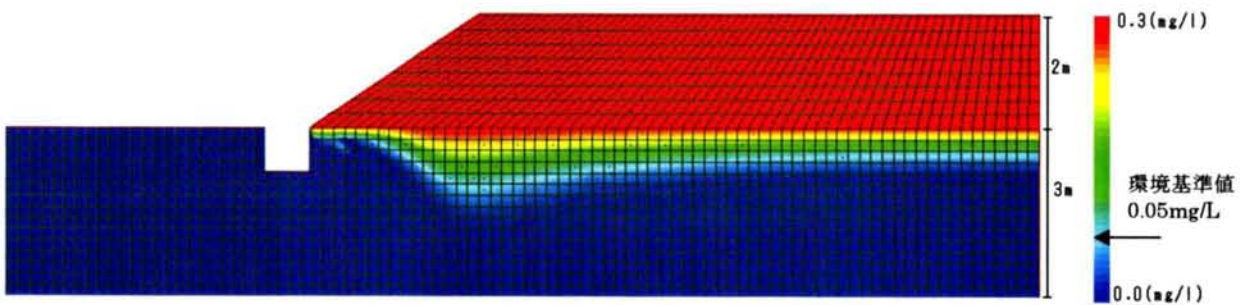
CASE-1 基本断面



CASE-2 側方流入あり

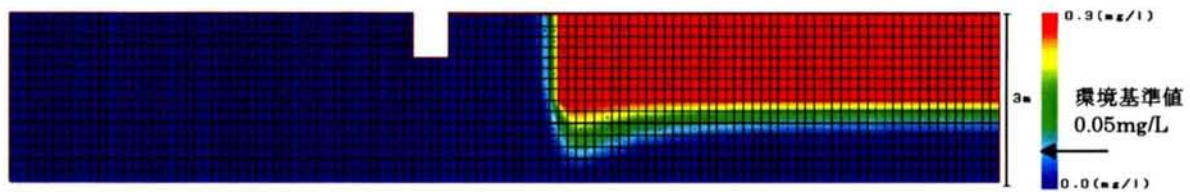


CASE-3 側道あり



CASE-4 排水溝あり

図-7.10(1) 濃度コンター(100年経過時)



CASE-5 地表面下改良

図-7.10(2) 濃度コンター(100年経過時)

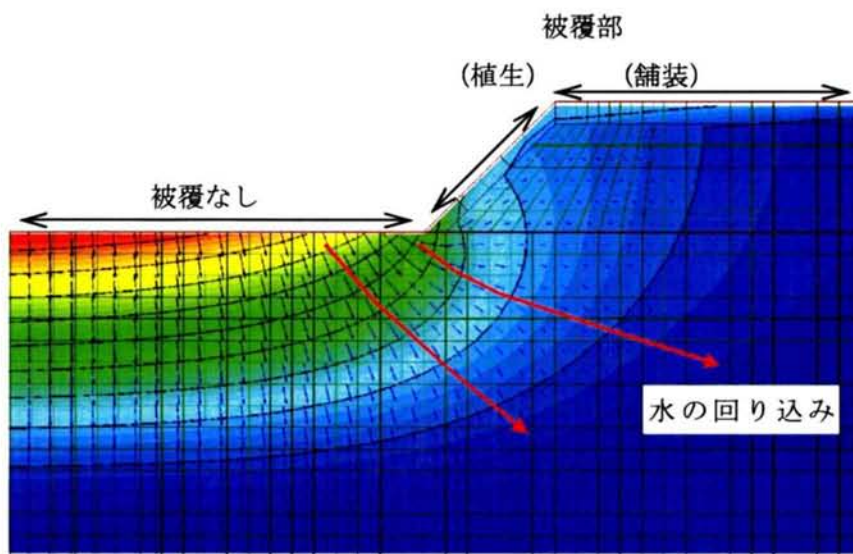


図-7.11 圧力水頭のコンターと流速ベクトル図 (CASE-2)

### 7. 3 深層改良土の数値解析例

#### (1) 影響予測の手順

第6章で検討した数値解析を用いて実際に影響予測を行う。図-7.12に全体の解析手順を示す。改良土からの六価クロムの溶出特性及び周辺地盤での六価クロムの移動特性については第6章で検討した。ここでは実地盤のモデル化と地下水流速を設定し、二次元有限要素法のオイラリアン－ラグランジアン飽和・不飽和浸透流－移流分散解析プログラム「Dtransu2D・EL」を用いて数値解析を行った結果を示す。

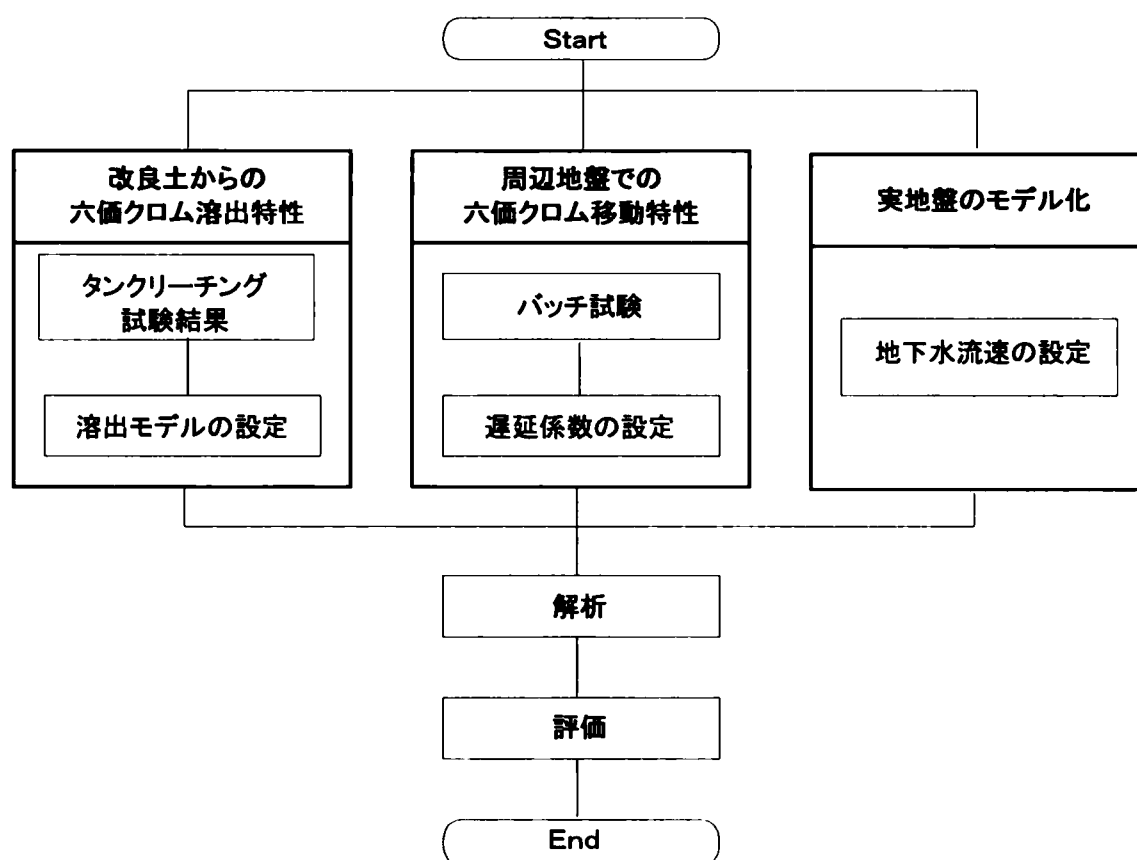


図-7.12 解析手順

## (2) 実地盤のモデル化と地下水流速の設定

深層改良では図-7.13に示すように、一般的に地盤中に柱列状の改良土（改良杭）が設置される。この改良杭で囲まれた地盤の下流側への影響を予測することになる。改良杭がオーバーラッピングして施工されるような場合には、地下水が改良土と接触する比表面積が低下することになり、第6章のタンクリーチング試験における大型供試体と同じ効果を持つことになる。ここでは改良杭が一定の間隔を持って設置される場合について検討する。このため、複数の改良杭から溶出する六価クロムが移動する状況を解析する必要がある。この際、下流側の改良杭には上流側の改良杭からの溶出による六価クロム濃度を持つ地下水が浸漬することになるが、地下水の六価クロム濃度が低い場合にはその影響は小さいと考えられる。従って、改良地盤から下流に拡散する六価クロムの移動は、単体の改良杭で解析した結果について設置間隔だけ下流側の値を足し合わせることで求めることができる。改良杭は、こうした工法において一般的な $\phi 1\text{m}$ の円柱形状のものを想定する。また、地下水は流れが遅く層流として流れると考えられるため、解析モデルはある深さの水平面を対象とした二次元の解析平面とする。

地下水の流速は表-7.4に示す3ケースとする。それぞれ地盤材料としての一般的な透水係数に地形的な状況から一般的と考えられる動水勾配より流速を定めた。

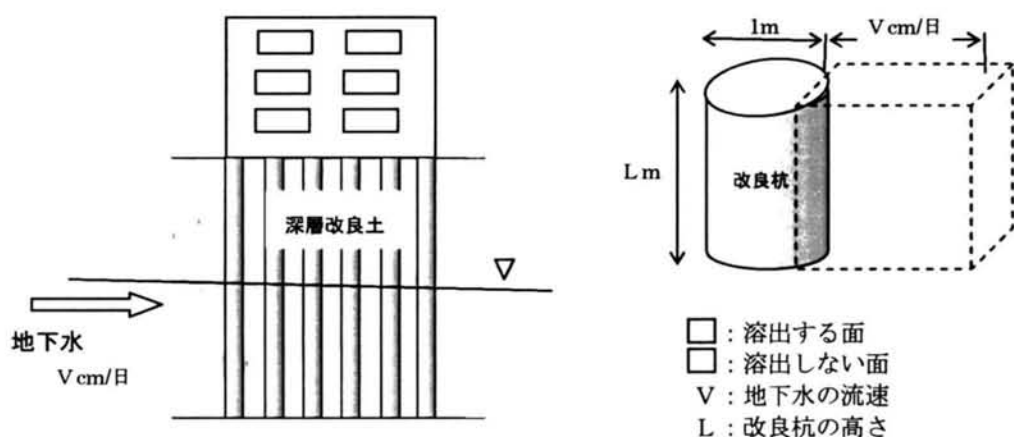


図-7.13 地盤モデルの概要

表-7.4 地下水流速の設定

ケース	対象地盤	透水係数	動水勾配	ダルシー流速
CASE-1	台地などの砂礫土地盤	$5 \times 10^{-2} \text{cm/s}$	1/100	43.2cm/日
CASE-2	低地部の砂礫土地盤	$5 \times 10^{-2} \text{cm/s}$	1/1000	4.32cm/日
CASE-3	低地部の砂質土地盤	$5 \times 10^{-3} \text{cm/s}$	1/1000	0.432cm/日

### (3) 移流分散解析

深層改良土から溶出した六価クロムの地盤中での移動特性を明らかにするために、移流分散解析を行う。解析は図-7.13 に示す単体の改良杭について、表-7.4 の3つの地下水流速のケースについて行った。解析パラメータを表-7.5 に示す。改良土からの六価クロム溶出量は6.2節で設定した溶出モデルを用いた。有効拡散係数は第6章で採用したのと同じ  $D_e = 6.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  とし、改良土の環告46号試験値は環境基準値の10倍程度の値として  $0.5 \text{mg/L}$  とした。これより改良杭からの溶出フラックスは式(7.1)で求められる。図-7.14 に解析メッシュを示す。メッシュは改良杭の表面(円周)を56辺の多角形とし、四角形要素で周辺部とすりつけるように切った。改良杭の直径は1.0mとし、すりつけは改良杭を囲む  $2.4 \text{m} \times 2.4 \text{m}$  の矩形領域内で約  $0.05 \text{m} \times 0.05 \text{m} \sim 0.12 \text{m} \times 0.12 \text{m}$  の範囲のメッシュを周囲に向かって徐々に大きくした。解析の領域として、改良杭より上流端までは0.9m、下流端までは5.1m、地下水の流れと直交する方向に4.0mの幅とした。節点数は1805、要素数は1694である。改良杭の外周要素に溶出モデルを入力した。

$$\begin{aligned}
 q_t &= \frac{A_0}{V} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \\
 &= \text{環告46号試験値} \times \text{乾燥密度} \times V \times \frac{0.5}{0.05} \times \frac{1}{V} \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \\
 &= 0.5 \times 1950 \times \frac{0.5}{0.05} \times \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-13}}{\pi t}} \\
 &= 0.0044 \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

表-7.5 解析に用いたパラメータ

透水係数	$5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3} (\text{cm/s})$
縦分散長	0.1 (m)
横分散長	0.01 (m)
有効間隙率(*1)	0.432
遅延係数	10
動水勾配	0.01 ~ 0.001
実流速(*2)	0.01 ~ 1.0 (m/日)
分子拡散係数	$1.0 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$
屈曲率	0.4

\*1、2：表-7.4のダルシー流速より、有効間隙率を仮定し実流速を算定

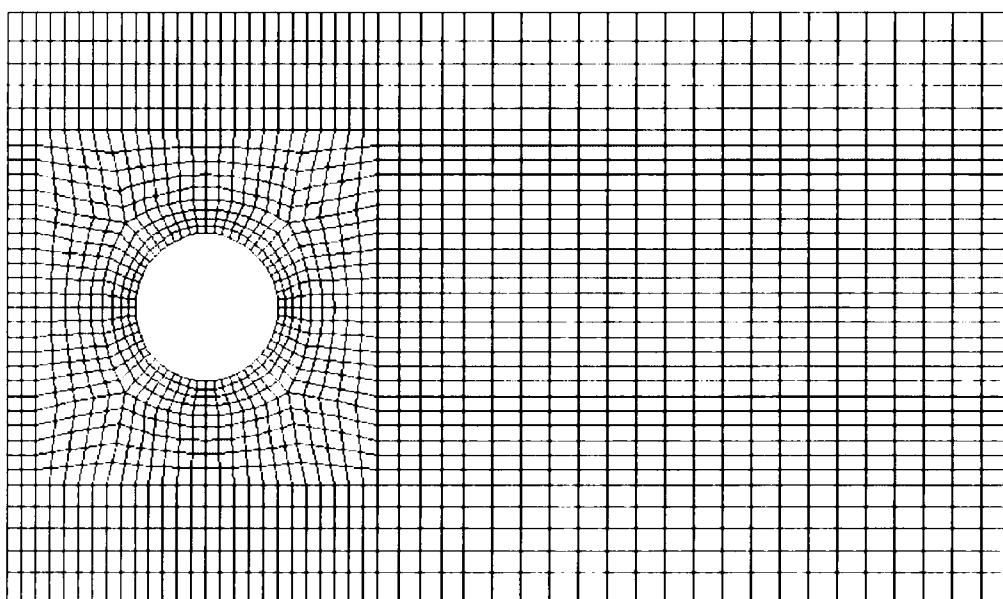


図-7.14 解析メッシュ図

#### (4) 解析結果

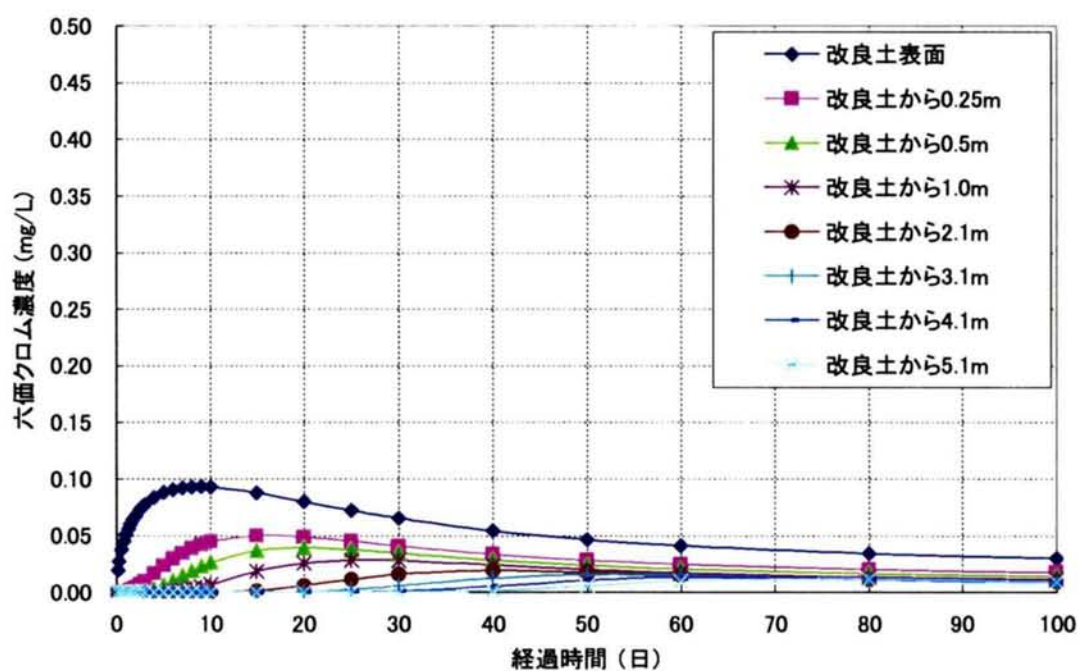
改良杭の表面から地下水に溶出し、下流の地盤中に移動する六価クロム濃度の変化を図-7.15に示す。改良杭の表面では溶出モデルの溶出特性から初期に大きな値となるが時間の経過とともに急速に溶出濃度は低下する。地下水の六価クロム濃度は地下水流速に依存し、流速が大きいほど六価クロム濃度のピーク値は小さくなる。CASE-1の場合、溶出面の最下流端から0.25m離れた地点以遠では解析期間にわたって環境基準を下回る濃度となった。CASE-2の場合、溶出面の最下流端から0.25～2.1mの下流地点では解析期間中に一次的に環境基準を上回るが、時間の経過とともに環境基準以下に低下する。CASE-3では溶出面の最下流端から5.1mの下流地点でも解析期間中の一定期間、環境基準を上回る結果となった。また、地下水流速の違いは六価クロム濃度の移動速度に影響し、下流地点での六価クロム濃度の発現までの経過時間の差となって現れる。CASE-1、2、3はそれぞれピーク値の発現時間が10倍ずつ遅くなっている。図-7.15ではCASE-2とCASE-3の横軸の経過時間のスケールが10倍異なっているが、両者の六価クロム濃度の変化の様子は非常によく似ていることがわかる。

このように地下水流速が低速であることの影響は、下流地点でのピーク値の発現までの経過時間が余計にかかることから汚染の拡大が緩やかとなる一方、拡大した汚染は逆に長期に停滞することになる。また溶出フラックスに対して地下水量が少ないため地下水中の濃度は高くなる。このため地下水流速を極めて小さくすることによって、今回の数値解析のように湧き出し項の減速や減衰項を考慮しない場合、下流地点での六価クロム濃度が高くなり環境基準を上回ることになるのは自明である。実際には大型土層実験で見られたよ



うに、溶出面付近の濃度上昇によって改良土からの溶出がさらに低下することや、遅効性の還元作用の発現など地下水流速が低速であることにより有利となる条件が数値解析に反映されていないことが課題としてあげられる。特に CASE-3 よりさらに地下水流速が低下するようなケースとしては沖積粘土層等が考えられるが、4.4 節で検討したように飽和した地盤中で低酸素状態であることから還元作用が十分期待される条件となる。今回の数値解析結果では、地下水流速が一定速度以上の場合には周辺地盤において地下水の六価クロム濃度が環境基準を上回ることはないが、その他の場合には数値解析だけでは判断できないことが確認された。

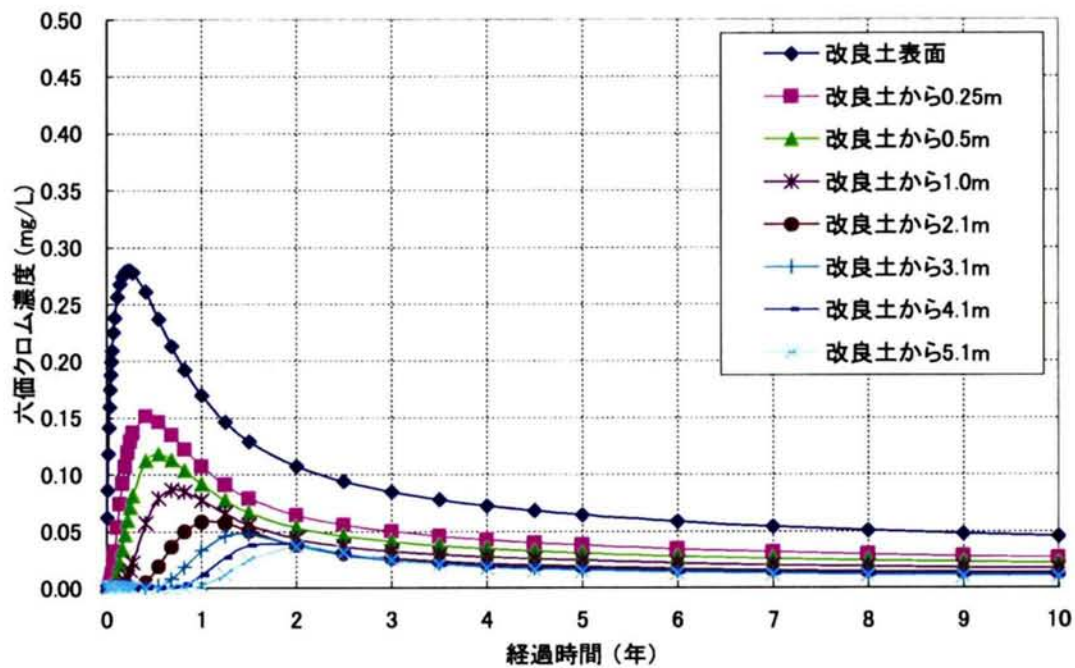
複数の改良杭の影響は溶出面から下流側の距離を杭の設置間隔とみなしてそれぞれの値を足しあわせることによって求めることができる。今回のケースではピーク値の発現に時間的な差があることから、最も密に改良杭が設置された場合でもピーク値に関する濃度の足し合わせはせいぜい数本分であり、複数杭によるピーク値は単杭のピーク値の 2 倍程度の値となった。



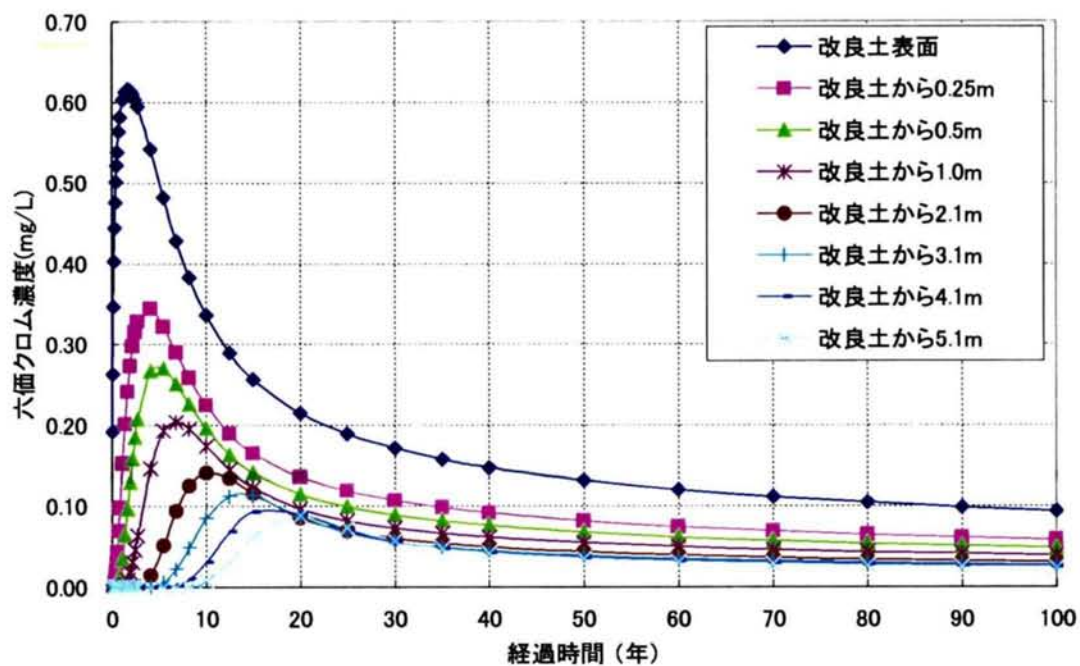
CASE-1 地下水実流速 1m/日

図-7.15(1) 濃度時系列変化





CASE-2 地下水実流速 0.1m/日



CASE-3 地下水実流速 0.01m/日

図-7.15(2) 濃度時系列変化

## 7. 4 拡散防止対策

今後新たに施工されるセメント改良土は六価クロムの溶出のない配合を選定して工事が実施される。従ってここで対象とするのはこれまでに施工され、使用された土とセメントの配合から六価クロムの溶出の可能性のあるセメント改良土である。こうした改良土については第4章以降で取り扱った。第4章では、周辺地盤の吸着・還元作用によってセメント改良土から溶出した六価クロムが捕捉され、減衰することを確認し、サンプリング調査結果を裏付ける説明を構築した。しかしながらこの説明においては六価クロムの溶出や拡散の時間的、空間的なファクターが十分考慮されていない。第5～7章ではこうした点を補うため、実験や数値シミュレーションを行い実際の挙動を再現した。拡散防止対策という視点からこれらの内容を整理すると以下のとおりである。

- 1) 第4章ではサンプリング調査を行った34現場中6現場の改良土の採取試料から六価クロムの溶出を確認した。溶出のあった現場はすべて浅層改良工法によるものであった。また、その半数は火山灰質粘性土を改良したもので溶出濃度も他と比較して高かった。
- 2) 第4章の実験では、周辺地盤として砂質土と火山灰質粘性土を想定し、地下水等で拡散される状況を再現した。拡散速度が緩やかであれば周辺地盤の捕捉能力により改良土と同量程度の周辺地盤の範囲に六価クロムの拡散はとどまる。また長期的に三価クロムに還元されることなどにより減衰する。こうした作用能力は火山灰質粘性土の方が砂質土より大きい。さらに湖底の還元雰囲気を持つような粘性土では長期的に改良土から溶出する六価クロム量を上回る大きな還元能力を発揮する。
- 3) 第5章では浅層改良土について、雨水等の浸透により環境基準を超える濃度で溶出すること、溶出した六価クロムは浸透した雨水とともに下方の地盤中に拡散することを確認した。7.2節ではこうした六価クロムの移動を数値解析で再現し、拡散を防止するためには改良体への雨水の浸透を防止するとともに、改良体の周辺から回り込む雨水の流入を防止する必要があることがわかった。
- 4) 第6章では深層改良土について、地下水等に水浸することから溶出するが、周辺地盤より透水係数が小さいことによって溶出特性が浅層改良土と異なり、表面から徐々に溶出することを確認した。この溶出フラックスは改良体の強度が増すことによって小さくなり、溶出濃度は改良体の周りの地下水への拡散によってきまる。7.3節では地下水の流速が早い場合には改良体周辺の濃度が環境基準以下に希釈されること、地下水の流速が遅い場合には改良体周辺の濃度が環境基準を超える場合があるが、濃度の移動速度が遅くなることやそうした流速の地盤中では数値解析で考慮されていない減衰項が十分期待されることを確認した。

以上の内容を総合的に判断し、これまでに施工されたセメント改良土でその配合等から六価クロムを溶出する可能性のある改良土の対策の立案にあたっての留意点をまとめる。

- 1) 火山灰質粘性土を用いた浅層改良では溶出頻度や溶出濃度が高く、対策を必要とする可能性が最も高いケースといえる。しかしながら、溶出する六価クロムと周辺地盤での捕捉や減衰との量的な単純比較では、改良土と同量程度の限られた周辺地盤内のエリアで収束することになる。従って周辺地盤のこうした作用能力が十分発揮されるような状況であれば六価クロムが広範囲に拡散するというようなことはない。
- 2) 対策が必要となるのはこうした作用能力が十分発揮できない状況であり、浅層改良では改良体内部に雨水等が容易に流入し、短時間に多量の六価クロムを溶出し、地下水等により拡散されるような状況が想定される。図-7.16 は対策案の一例であるが、上方からの雨水等の浸透を防止し、側方地盤に流入した雨水の回り込みを押さえ、地下水位の上昇を防止する対策を講じている。幸いなことに実際の浅層改良土の利用状況では上方が舗装や植栽で覆われ、側溝等で側方地盤との仕切が施され、地下水位以上のところで用いられることが多い。こうした条件を満たさない場合で改良土が六価クロムを溶出の可能性を有する場合に対策が必要となる。

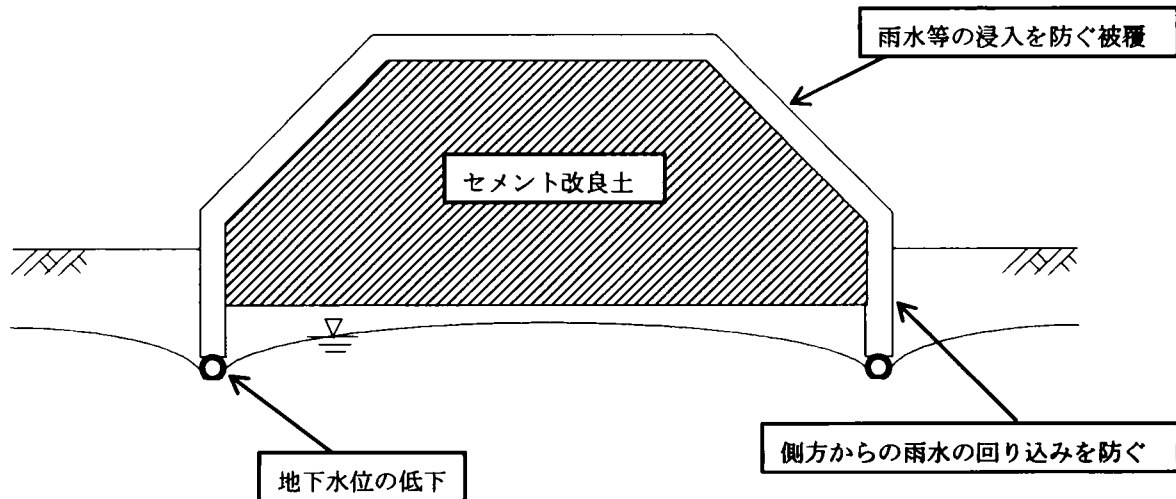


図-7.16 セメント改良土の六価クロム対策例

- 3) 深層改良では改良体の透水性が周辺地盤より十分低いことによって溶出フラックスが小さくなり、地下水の流速が速い場合には環境基準以下に希釈される。流速が遅い場合でも濃度の移動速度が遅く、周辺地盤の還元作用等の発現で減衰することが予測される。こうしたことから、改良体の透水性が大きく変化することがなければ対策の必要はない。また、改良杭がオーバーラッピングして施工される場合には、改良体全体としての比表面積が単体の改良杭と比較して小さくなることにより周辺地盤の単位体積あたりに負荷される溶出フラックスは低下し、環境上はさらに有利となる。

#### 参考文献

- 1) 地下水ハンドブック編集委員会, 編集委員長福岡正巳: 地下水ハンドブック, pp21-22, 1979.

## 8. セメント改良土から溶出する六価クロムの取扱い

### 8. 1 施策目標

第 1 章で述べたように、セメント改良土から六価クロムが溶出する可能性が指摘されたことに対して、次の 2 点の目標を達成するように施策を講じる必要がある。

- 1) 今後新たに施工されるセメント改良土の安全性を確保する。
- 2) これまでに施工されたセメント改良土の周辺地盤に与える影響を把握し、必要に応じて適切な措置を講じる。

このために講じられた施策の妥当性、新たな施策の必要性、並びにこれらの施策に基づく措置が目標の達成に必要十分であるかの判断材料が求められる。

ここでは、本研究成果による行政側のこうした施策の立案、選択及び実施の論拠を示す。

### 8. 2 今後新たに施工されるセメント改良土に対する施策

今後新たに施工する改良土は通達に基づき施工前に配合試験を行い、六価クロムの溶出のない土と固化材の組合せ及び配合によって施工することとされている。こうした方法により十分な信頼度をもって安全性が確保されるための要件は以下のように整理される。

- 1) 通達に基づく配合試験による方法が有効であるためには、同様の方法で作製されたセメント改良土からの六価クロムの溶出の有無の再現性が高いことや改良土の材齢の進行により溶出の程度が大きく変わることはないことが必要条件である。第 2 章において室内試験から改良土の六価クロムの溶出の特徴を明らかにし、現象としてこうした必要条件を満足していることを確認した。またこうした現象を科学的な根拠に基づくものとするよう溶出のメカニズムを明らかにし、溶出の有無の再現性や材齢による溶出程度の変動が十分小さいことについての説明を加えた。さらに、第 3 章ではこの通達に基づく試験結果を集計し、配合試験により安全を確認する方法が、実際の施工現場において高い信頼度を持って有効な方法であることを検証した。特に、セメント改良土は土と固化材を混合して作製するということから配合試験の結果と現地での施工後の試験結果との間に避けようのない不確実性が介在することは容易に推測されるが、検証の結果では非常に高い信頼性が確認され、本方法が安全性確保のための必要十分条件となりうることを確認した。
- 2) 本方法は確実な対策方法であるが、稚拙な方法でもある。また、現状では事前の全数試験が必要である。土という成分を能動的に管理することが一般的でない物質とセ

メントという多様な材料から製造された物質の混合したものを扱っていることからこうした方法によらざるを得ない状況である。このため、より効果的にこうした試験方法が運用され、対策の重点化や効率化を図るためには、材料の選定や施工条件に関連する溶出の特徴についてその規則性等の情報を整理することが重要である。第 2 章の室内試験結果と第 3 章の通達に基づく試験結果の集計により、改良土から溶出する六価クロムについて、溶出しやすい土質、溶出を抑制する効果を持つ固化材、土と固化材の組合せによる溶出傾向等を整理した。こうした情報は通達とともに施工現場への周知が図られている。結果的に、六価クロムを確実に溶出しない土と固化材の組合せは、配合試験によるほか、現状では特定できないことが明らかになった。この点についての技術開発は引き続き施策上の課題としてあげられる。

今後新たに施工する改良土については、事前の配合試験により材料を選定する方法が確実な方法と認められたことから予防的な対策を講じる施策が採用された。しかしながら非常にまれなケースではあるが、今後新たに施工する改良土から完全に六価クロムを溶出するものを排除したと断言することは材料や施工上の不確実性から困難であることも認められた。こうしたケースについては、次節で併せて扱われることになる。

### 8. 3 これまでに施工されたセメント改良土に対する施策

平成 15 年 2 月に施行された土壤汚染対策法では、六価クロムなどの重金属の特定有害物質に対しては、人の健康の保護の観点から汚染土壤の直接摂取によるリスクと地下水經由の飲用等によるリスクが設定されている。これに伴い、土壤含有量基準が定められたが、表-8.1 に示すようにセメント改良土の六価クロム含有量は基準値を 2 桁程度下回り、問題のないことが確認されている。同時に土壤溶出量基準が定められたがこれは従来の土壤環境基準と同じものである。従って、セメント改良土については主として雨水や地下水の浸透によって改良土から六価クロムが溶出し、周辺地盤中に拡散される過程が影響検討の対象となる。

こうしたことを踏まえ、これまでに施工されたセメント改良土の周辺地盤に与える影響を把握するため、サンプリング調査を実施した。この結果、一部の改良土において改良土の中から採取した試料では六価クロムの溶出が確認されたが、いずれの改良土においても改良土周辺の地盤の試料からは六価クロムの溶出は確認されなかった。サンプリング調査では周辺地盤に影響を与えているものはなかったが、これまでに施工されたものの全数調査が不可能であることは自明であり、サンプリング調査結果が他の改良土においても同様な結果を示すものといえるか、その確証を得ることが施策選択の重要な判断材料となる。このため、サンプリング調査結果の考察から周辺地盤に影響をあたえるものがなかった理

由について仮説を立て、その検証を行った。この検証が一般的な状況に対して行われることによりサンプリング調査結果の一般性が確認されることになる。以下にその仮説と検証の要点を述べるとともに、施策への反映を整理する。

周辺地盤で溶出がなかったことに対する仮説として、次の2点が考えられる。

- 1) 環告46号試験などの溶出試験ではセメント改良土から六価クロムを溶出するが、雨水や地下水の浸透等の外力の作用ではその溶出はほとんどおこらない。
- 2) セメント改良土から溶出した六価クロムは周辺地盤の影響軽減作用（移動の抑制、三価クロムへの還元等）を受けるため影響が現れない。

1)についてはセメント改良土の設計、施工方法によってその強度や雨水、地下水等の外力への暴露条件などが異なることから浅層改良と深層改良に分類して検討した。第5、6章でそれぞれの大型土層実験等を行うことにより、雨水や地下水の浸透により溶出することを確認し、その仮説を否定した。同時に、外力の作用による溶出特性を明らかにし、土壤汚染の基準値として扱われる環告46号試験値との関連付けを行い、実際の影響検討で環告46号試験値のもつ意味合いを明確にした。

表-8.1 セメント改良土の試験結果

固 化 材		六価クロム溶出濃度 (mg/L) (*1)	六価クロム含有量 (mg/kg) (*2)
種 類	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )		
普通 ポルトランドセメント	100	0.14	1.5
	200	0.16	4.6
	300	0.13	5.0
セメント系固化材	100	0.15	2.6
	200	0.20	4.3
	300	0.19	4.7
高炉セメントB種	100	0.04	0.8
	200	0.08	1.5
	300	0.09	2.0
新型固化材	100	0.04	1.1
	200	0.03	0.7
	300	0.02	<0.5
土壌溶出量基準		0.05	-
土壌含有量基準		-	250

\*1：溶出試験は平成3年環境庁告示第46号による。

\*2：含有量試験は平成15年環境省告示第19号による。

注) 対象土は火山灰質粘性土、試験材齢は28日

2)の仮説はいくつかの複合する要因の結果として検証する必要があるが、第4章では周辺土壌による吸着、還元作用により六価クロムの移動が抑制され、減衰する効果を確認した。さらに周辺土壌のこうした作用能力は単純に量的な比較ではセメント改良土から溶出する程度の六価クロム量より大きいことがわかった。また、時間的な関係では六価クロムと周辺土壌の接触時間が長いほどより強い吸着や還元作用の発現に有利であることが確認された。こうした要因がすべて有利に働く状況から類推される安全性を、様々な条件のもとで総合的に評価するためモデル化によるシミュレーションを行った。第5、6章では溶出モデルを設定し、第7章では外力、境界条件等を変化させることにより周辺地盤の影響軽減作用に十分期待できる条件と対策が必要とされる条件を整理した。浅層改良ではその溶出特性から多量の浸透水が改良体を通過し溶出した六価クロムを短期間に周辺地盤に拡散するような状況を避ける必要がある。これに対し、多くの浅層改良はその設計、施工方法から地下水位以上の場所で使用され、施工後は雨水の浸透等を防ぐ被覆が施されるのが通常である。これまでに施工された浅層改良土で周辺地盤に影響を及ぼすことが懸念されるものは、第2、3章からまず溶出の可能性の高い土と固化材で作製された改良土で、かつ短期間に多量の溶出を引き起こす外力の作用を受けやすい状況に設置されているものといえる。第7章ではこうした改良土の対策例を示した。こうした特殊なケースについて留意する必要があるが、一般的には周辺地盤に影響を与えるものはほとんどないと判断されるところとなっている。深層改良では改良土から六価クロムが溶出する可能性は浅層改良より低いことが第2、3章で明らかになっている。溶出の可能性があっても改良土の低い透水性により溶出速度が遅いことから地下水流速が一定以上の場合は環境基準以下に希釈される。十分に希釈されないような低流速では逆に地盤による還元作用が発揮されやすい状況にあると考えられる。また、その溶出特性から比表面積が小さな形状、つまり連続体にすることでさらに溶出速度は低下する。こうしたことからこれまでに施工された深層改良土の周辺地盤に及ぼす影響はほとんどないと判断されるところとなっている。これらに基づき、個別の事情に対する留意は残るものの、施策としては周辺地盤に影響を及ぼすものはないという蓋然性が確認されたことから新たな対策を講じる必要は認められていない。

#### 8. 4 施策目標の達成

セメント改良土から溶出する六価クロムの環告46号試験値は土壤環境基準値をせいぜい一桁上回る程度の値であることが確認された。また、こうした改良土は浅層改良工法や深層改良工法によって様々な形状や構造で築造された後、降雨や地下水の浸透を受け六価クロムを溶出するが、そうした溶出値も環告46号試験値とほぼ同じレベルの値であることが確認された。こうしたことから直ちに人の健康に影響を及ぼすような状況ではないが、毎年多くの改良土が一般土壌環境中に投入されることから、特に慎重に対処されている。今



今後新たに施工されるセメント改良土については、溶出の可能性のある改良土を事前に排除することができる予防措置が講じられた。また、これまでに施工されたセメント改良土は仮に溶出しても周辺地盤の影響軽減作用によって、大きな負荷が短期間に働くようなケースでない限り周辺環境に影響を及ぼすことはないと判断しうる検討結果が示された。結果的に、今後新たに施工されるセメント改良土については二重の安全性が担保されていることになる。

これらを総括すると、施策目標の達成に対して次のように整理される。

- 1) 今後新たに施工されるセメント改良土の安全性を確保するため、通達に基づく予防的な対策を実施する。
- 2) これまでに施工されたセメント改良土は周辺地盤に影響を及ぼすことのない蓋然性が確認され、一般的な状況では周辺地盤の影響軽減作用に期待できることから特別な対策を必要としない。ただし、急激な溶出を招くような境界条件を有する特殊なケースに対して留意する。

上の留意には、セメント改良土の計画設計段階において解決しうるものも多い。浅層改良土では遮水的な構造と併せて計画することや、深層改良土では連続的な構造体として計画することで溶出速度を低下させることなどが考えられる。これらについても第5～7章の影響検討において確認されたものである。

## 9. 結論

セメント改良土から六価クロムが溶出する可能性のあることを受け、建設事業において、今後新たに施工するセメント改良土が六価クロムの溶出のないものであること、これまでに施工されたセメント改良土の周辺環境への影響を把握すること、が重要な課題となった。本研究はこうした課題に応えるため、次のことを目的として実施した。

- 1) セメント改良土からの六価クロムの溶出の特徴を把握し、六価クロム溶出の原因や溶出メカニズムを解明する。
- 2) セメント改良土からの六価クロムの溶出を抑制する要因やセメント改良土から溶出した六価クロムに作用する周辺地盤の移動抑制効果等（周辺地盤の影響軽減作用）について明らかにする。
- 3) 雨水や地下水の浸透によるセメント改良土からの六価クロムの溶出特性を明らかにし、周辺地盤への影響予測手法を確立する。
- 4) 1)～3)で得られた知見や予測手法から、既存の施策の妥当性、新たな施策の必要性、並びにこれらの施策に基づく措置が施策目標の達成に必要十分であるかを判断するための論拠を構築する。

4)については前章で整理した。1)～3)についての概要は次のとおりである。

セメント改良土から溶出する六価クロムは、セメントが含有する鉱物に起源を持ち、セメントの水和反応時に水和生成物に固定されなかった場合に溶出する可能性がある。このため、セメント改良土からの六価クロムの溶出の有無は、若齢時の溶出の有無が材齢の経過によっても引き継がれる。一方、六価クロムは還元性物質によって化学的に安定した三価クロムに還元されるため、還元性を有する土と固化材を混合した場合には六価クロムは溶出しにくくなる。

セメントに起因する六価クロムの特徴として、周辺地盤において吸着・還元作用の影響を大きく受け、周辺地盤に溶出してもその移動が抑制され、時間の経過とともに減衰する。また、こうした周辺地盤の影響軽減作用のポテンシャルは土壌によって異なるが、セメント改良土から溶出する六価クロム量に対して十分に大きい。

セメント改良土はその施工法で浅層改良と深層改良に大きく分類される。浅層改良では改良土を通過する雨水等に六価クロムが溶出することにより、深層改良では改良土は周辺地盤より透水係数が小さいため改良体表面から徐々に六価クロムが地下水等に溶出することにより、六価クロムの溶出がおこる。このように両者の溶出特性は異なる。また地下水等との位置関係から六価クロムの移動特性も違ってくる。こうした状況を表現する溶出モデルとパラメータを考案し数値解析を行った。さらに、大型土槽実験結果と同定すること

により、数値解析の適用性を確認した。

以下、各章ごとにその検討結果を要約し、本研究の結論をまとめる。

第 1 章「序論」では、本研究の社会的な背景を述べ、その意義を明らかにした。これにそって、セメント改良土からの六価クロムの溶出メカニズム、溶出の特徴、周辺地盤での挙動等を解明する目的について述べた。また、本論文の構成を記した。

第 2 章「セメント改良土からの六価クロム溶出の原因とそのメカニズム」では、室内配合試験や文献調査の結果をもとに、セメント改良土から溶出する六価クロムの起源を特定し、六価クロムが溶出する原因とそのメカニズムを明らかにした。

セメント中の六価クロムはセメント原料中の三価クロムがセメントの製造過程（焼成）において、その一部が六価クロムに酸化されたものである。この六価クロムは水和反応の過程で液相中に溶出するが、同時に生成される水和物に固定されることで本来は容易に溶出しない。土の粘土鉱物や有機物はこの水和物の生成に必要なカルシウムイオンを吸着しセメント水和物の生成を阻害する。こうして水和生成物に固定されなかった六価クロムが溶出しやすい状態で存在することになる。特にアロフェン等の粘土鉱物を多く含有する火山灰質粘性土で作製したセメント改良土が六価クロムを溶出しやすいことはこうした説明を裏付ける。

さらに、室内配合試験の溶出試験結果から六価クロムの溶出の特徴を整理し、六価クロム溶出に関わる主要な要因として次の 3 つをあげた。

- 1) 土質によっては、セメントの水和反応を阻害するものがあるため、こうした土を用いたセメント改良土からは六価クロムが溶出する。
  - 2) 固化材に含まれる還元性物質により、こうした固化材を用いたセメント改良土からは六価クロムの溶出が抑制される。
  - 3) 土の持つ酸化・還元雰囲気によって、こうした土を用いたセメント改良土からの六価クロムの溶出のしやすさが違う。
- 3) については、さらに、土の酸化・還元雰囲気を実験的に操作することによって雰囲気の転換した試料土の溶出試験を行い、六価クロム溶出に与える影響について考察した。

第 3 章「セメント改良土からの六価クロム溶出試験の全国集計結果」では、国土交通省直轄工事、農林水産省直轄工事、及び日本道路公団工事について、セメント改良土の六価クロム溶出試験のデータを全国集計し、とりまとめた結果を記した。この集計結果から明らかになった六価クロムの溶出傾向は、第 2 章で述べた六価クロムの溶出の要因を裏付けるものであった。集計結果ではさらにつぎのような溶出の特徴が認められた。

- 1) 土と固化材の組合せによって溶出頻度に顕著な差が見られた。また六価クロムの溶出は多くの土質と固化材の種類で見られ、溶出のない組合せを特定することは困難で

ある。

2) 現地のセメント改良土からの六価クロムの溶出濃度は室内試験で得た値と同じレベルであり、その最大値は土壤環境基準値を一桁上回る程度である。

3) 施工前の溶出試験（若い材齢）で溶出のなかったセメント改良土は、施工後の溶出試験（材齢を経過）でもほとんど溶出することはない。

この結果は、施工前の配合設計時の試料による溶出試験の必要性和、その試験結果で土壤環境基準を超える六価クロムの溶出のなかった土と固化材の組合せを使用することによって土壤環境基準を満足するセメント改良土が施工される蓋然性が極めて高いことを示している。つまり、通達に基づく六価クロムの溶出試験による安全性の確認が妥当であることの根拠を示したものである。

第4章「セメント改良土から溶出した六価クロムの周辺地盤における挙動」では、これまでに施工されたセメント改良土及びその周辺土壌や地下水をサンプリングし、六価クロムの溶出試験を行った。この結果では、一部のセメント改良土からは六価クロムを溶出するものがあったが、その周辺土壌や地下水からは六価クロムはほとんど溶出しなかった。その理由として、セメント改良土から溶出した六価クロムは改良土と比べてpHが低い周辺地盤では土壌の吸着・還元作用を受けやすくなり、その移動を抑制されることや、三価クロムへの還元などによって減衰することによるためと考えられた。そこで、カラム通水実験及びバッチ試験を行い、六価クロムに作用するこうした吸着・還元作用の効果を確認するとともに、周辺地盤に及ぼす影響を把握するため、セメント改良土から溶出する六価クロムと周辺地盤での六価クロムの移動の抑制や減衰に係る効果について定量的な検討を行った。

カラム通水実験ではセメント改良土と同量程度の未改良土によって改良土からの六価クロム溶出総量に相当する量が吸着または三価クロムへの還元によって捕捉された。同様に、バッチ試験でも固相に捕捉される六価クロムが時間の経過とともに増加し、同量のセメント改良土からの溶出量に相当する六価クロムが捕捉された。この捕捉効果は速効性の吸着・還元作用によるものと遅効性の還元作用によるものと考えられた。

サンプリング調査やこれらの実験結果によって、次のようなセメント改良土から溶出した六価クロムの周辺地盤における挙動とそれに及ぼす作用が確認された。周辺地盤では溶出した六価クロムを速効性の吸着・還元作用によって捕捉する。その中で弱い吸着であったものは時間の経過とともに強い吸着または三価クロムへの還元に移行する。また、時間の経過とともに遅効性の還元作用が発現し、さらに六価クロムを捕捉する。こうして強い吸着や還元により再溶出のない捕捉（減衰）へと進行する。これによって、セメント改良土から六価クロムが溶出してもその周辺土壌や地下水からは六価クロムが溶出しないことが説明される。つまり、こうした捕捉量が十分大きいことから、既設のセメント改良土の周辺環境への影響はほとんどないと考えられる根拠を示したものである。

第 5 章「浅層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法」と第 6 章「深層改良土から溶出した六価クロムの影響予測手法」では、セメント改良土から溶出した六価クロムが周辺環境に与える影響予測手法について検討した。特に、数値解析に用いる溶出モデルの設定とパラメータの検証を行った。浅層改良土と深層改良土では全体の解析手順や解析プログラムは同様であるが、六価クロムの溶出や移動に関係する雨水や地下水の役割が異なるため、改良土に浸透した雨水に溶出して移動する浅層改良土の場合と地下水に水浸した改良体の表面から徐々に溶出する深層改良土の場合ではその溶出特性が大きく異なった。

浅層改良土では、数値解析の入力値となる六価クロムの溶出量を求めるためにカラム通水実験を行い、六価クロムの溶出量とカラム通過水量の関係を特定した。この結果、溶出モデルは改良土からの六価クロムの総溶出量を環告 46 号試験値に改良土量と液固比を掛けて計算される値の 4 倍とし、溶出濃度の最大値を 0.3mg/L（火山灰質粘性土の場合）とする溶出曲線とした。深層改良土では、タンクリーチング試験結果から、溶出モデルは Fick の法則に基づく拡散溶出モデルで表現できることを確認した。いずれの溶出モデルも汎用される環告 46 号試験値との関連づけを行った。これらの溶出モデルによって数値解析を行い、大型土槽実験結果と同定することにより、溶出モデルや遅延係数等のパラメータの妥当性を検証した。

第 7 章「周辺地盤への六価クロムの拡散の数値解析例と対策」では、第 5、6 章で確立した予測手法によって実際の地盤条件をモデル化し、数値解析を行い、その適用性を確認した。また、数値解析の結果、周辺地盤に影響を及ぼしやすい外力、境界条件について整理し、第 4 章で検討した六価クロムの周辺地盤における挙動と総合的に考察して、既設改良土の周辺環境への影響把握と対策の留意事項をまとめた。

第 8 章「セメント改良土から溶出する六価クロムの取扱い」では、今後新たに施工されるセメント改良土の安全性の確保、これまでに施工されたセメント改良土の周辺地盤に与える影響把握という施策目標に対して、研究成果の施策への反映を整理し、施策の論拠を示した。

以上、本論文では、セメント改良土から溶出する六価クロムについて、溶出の特徴、溶出の原因、メカニズム、溶出を抑制する要因、周辺地盤での挙動、及び影響予測手法を検討したが、最後に本研究の発端となり、研究成果の帰趨でもある施策（六価クロム対策）との関係に触れて結びとする。

前半の検討成果は今後新たに施工されるセメント改良土の安全性を確保する方策に、後半の検討成果はこれまでに施工されたセメント改良土の周辺環境への影響を把握する方策に活用された。研究の対象物は土木材料の最も基本ともいえる土とセメントであったが、いずれも複合材料としての特性を持ち、その組成によって様々に変化する。この両者を混

合したセメント改良土はさらに多くの分類によって、その特徴を語られる必要がある。幸い本研究では、全国から集計された 4 千に迫る数の試料を取り扱うことができたが、詳細なデータ管理がなされていないため、マクロな傾向をそれに頼り、詳細な特徴は室内試験で補足した。これによって土質や固化材の種類によるセメント改良土からの六価クロムの溶出の特徴を明らかにした。新設の改良土の安全性確保のための通達に基づく施工前の溶出試験による土と固化材の配合の確認による対策は、予防的な対策であるため事前に全数調査を必要とするが、こうした特徴を踏まえた確実な方法であり現状では最も合理的な方策と考えられる。ただし、今後も六価クロムの溶出といった課題を引き継いでいることに変わりはない。

既設のセメント改良土の周辺環境への影響把握はさらに難しい課題である。サンプリング調査による影響把握は可能であるが、全数調査は不可能である。サンプリングの調査結果から一般性を類推させる信頼性の高い影響予測が必要となる。結果的に、周辺環境に影響を及ぼすことはほとんどないことが確認され、新たな施策を講じる必要は認められなかった。これは、地盤中ではセメント改良土から六価クロムが溶出しないためではなく、溶出しても周辺地盤の影響軽減作用により周辺環境に影響を及ぼさないことが明らかになったためである。対策としては、高価な浄化対策によらない新たな土壤汚染対策として海外でも注目されている MNA (Monitored Natural Attenuation) に相当するともいえる。我が国においても科学的自然減衰と意識して紹介をされている。

セメント系固化材だけで年間 600 万トン規模と冒頭に述べたような膨大な量の改良土の環境対策として、今後施工されるものに対しては確実な予防対策を導入し、これまでに施工されたものに対しては科学的根拠に基づいた合理的な方策を実現した。こうした対策のシナリオを立案し施策に反映されたことは本研究の大きな成果と考える。

## 謝辞

平成 12 年 4 月の定期異動で予想すらしなかった土質研究室長職を拝命した。組織で仕事をする土木研究所ならではの人事と思った。土質の専門的知識など皆無に等しく、大学卒業以来、土質の本をひも解いたことは一度もなかった。かといって土質の勉強をゆっくりにしておれるほどあまくはない。幸い、伝統的な土質力学に関わる堤防や斜面の問題とともに、新たな課題として土壤環境汚染が大きく取り上げられ始めた時期であった。新しい課題ほど知識のハンディキャップが小さいというわけではないが、喫緊の課題でもあったことから地盤環境問題に深く関わりつつ、土質力学的伝統分野の知識の遅れを研究室員の協力で取り戻しながら、何とか使命を達せられるよう努めてきた。三年余の土質とのつきあいであったが、平成 15 年 7 月 1 日に、無事、土質チーム（独法化以降の呼び名）を卒業することができた。

本論文は卒業前日の 6 月 30 日に最終委員会を終えた、セメント改良土から溶出するおそれのある六価クロム問題についてとりまとめたものである。この委員会の委員長が、小生の研究の遂行に終始、懇切丁寧なご指導をくださった、京都大学大学院地球環境学堂教授嘉門雅史先生であったのは何ものにも代え難い幸運であった。嘉門先生にはこのほかにもダイオキシン対策をはじめとする地盤環境に関わる多くの委員会でお世話になった。いずれも苦あれば楽ありの挑戦と報償の連続であった。本論文のテーマとして取り上げたセメント改良土の課題は、土質研究室時代のこうしたテーマの中でも格別に思い出深い研究課題である。在籍期間のすべてにわたってこの課題と向き合い、多くの人の協力のおかげで沢山のことを学ぶことができた。

小生が学位論文などとそんな大それた、柄にもないと引ける腰をいつも叩いていただいたのが土木研究所の先輩でもあり、(財)土木研究センター顧問で、当時、セメント委員会に事務局として参加された千田昌平博士である。小生の論文はお世話になったどなたがおられなくても完成できなかったが、嘉門先生と千田博士のお二人には拙文では尽くせないお世話になった。千田博士の励ましで厚かましくも嘉門先生に論文を書かせていただいた、とお願いしたのが平成 14 年 6 月 20 日である。この日、東京での会合に上京された嘉門先生から、多忙なお時間の合間をぬって「どうするんだ」と声をかけていただき、思わず「お願いします」と答えたような始末であった。以降は何度か壁はあったが、とにかく時間のある限り努力した。

本論文の作成には、京都大学大学院工学研究科教授森澤眞輔先生と同教授宮川豊章先生から、有益なご指導を賜りました。ご多忙にもかかわらず本文を閲読いただき貴重なご助言、適切なご指導を賜ったことに厚く御礼申し上げます。また、京都大学大学院工学研究科教授青木謙治先生と同教授田中宏明先生には、小生が土木研究所所屬となつて研究活動を始めた頃から機会があつてご指導を仰いでいたが、本研究にも貴重なご助言をいただいた。今後とも一層のご指導ご鞭撻をお願い申し上げる次第です。

執筆に際して多くの共同研究者、同僚の方々にお世話になった。とりわけセメント委員会の業務を共に遂行していただいた共同研究者の阪本廣行（(株)フジタ）、糸永眞吾（大成基礎設計（株））、守屋政彦（太平洋セメント（株））の各氏、委員会事務局の小島健、兼子伸一（ともに、日特建設（株）より（財）土木研究センターに出向）の両氏、同僚の小橋秀俊、森啓年、大野真希の各氏、異動された田中衛、小畑敏子の両氏、交流研究員の宮野一賢（小野田ケミコ（株））、柴田靖（戸田建設（株））の両氏に厚く御礼申し上げます。また、萩原良二氏（材料地盤研究グループ長）、同僚の桑野玲子、古本一司、加藤俊二の各氏、異動された中野穰治氏には疎かにならないよう伝統的な土質力学に関わる分野で助けていただいた。間々田美保嬢や前出の森、大野、柴田の各位には論文のとりまとめにあたって多大の労をおかけした。前任の三木博史氏からは土質全般にわたり貴重な助言をいただいた。心から感謝の意を表する次第です。土質チームには交流研究員として多くの方に外部から新しい空気を運んできてもらった。担当された研究テーマが本論文と直接関係しなかったため最後になってしまったが、若狭聡（パシフィックコンサルタンツ（(株)））、山内慶太（若築建設（株））、伊勢野暁彦（サンコーコンサルタント（株））、室山拓生（川崎地質（株））、工藤章光（岡三リビック（株））の各氏、並びに佐川知子嬢にはいつも手と足を引っ張っていただきながら研究に活力を与えていただいた。

本論文は土木研究所時代の成果をとりまとめたものであるが、その執筆は一部、国土技術政策総合研究所時代に掛かつてしまった。あまりそうしたことに多くを語られない坂本忠彦理事長から、土木研究所を離れてもしっかり論文を書くように、と身に余る励ましの言葉をいただいた。奥野晴彦前所長、浜口達男新所長には、新米道路研究官が二足のわらじを履くことを快く許していただいた。

両親には大学を卒業してから久しく報告することがなかったが、今回の報告には大変喜んでもらうことができた。また家族にも、週末の不在や毎晩遅かった帰宅のことを信用してもらうことができた。

ご指導、ご鞭撻をいただいたすべての方のお名前を記すことができなかったことをお詫びするとともに、改めて皆様に心から感謝申し上げ謝辞とします。